



# Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique

Tanguy Terlier

## ► To cite this version:

Tanguy Terlier. Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10165 . tel-01314142

**HAL Id: tel-01314142**

**<https://theses.hal.science/tel-01314142>**

Submitted on 10 May 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 165-2015

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de  
**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale 206**  
**École Doctorale de Chimie de Lyon**

**Spécialité de doctorat** : Chimie, Procédés, Environnement

**Disciplines**: Sciences des Matériaux, Analyse de Surface

Soutenue publiquement le **21 octobre 2015**, par :

**Tanguy Terlier**

---

# **Analyse par ToF-SIMS de matériaux organiques pour les applications en électronique organique**

---

Devant le jury composé de :

**Pr. Pierre LANTÉRI**

Professeur, Université Lyon 1 – ISA, Président

**Dr. Alain BRUNELLE**

Directeur de recherche, CNRS – ICSN, Rapporteur

**Pr. Laurent HOUSSIAU**

Professeur, Université de Namur, Belgique, Rapporteur

**Dr. Jean-Paul BARNES**

Ingénieur de recherche, CEA – LETI, Grenoble, Membre

**Pr. Didier LÉONARD**

Professeur, Université Lyon 1 – ISA, Membre



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

**M. le Professeur Frédéric FLEURY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

## *COMPOSANTES SANTE*

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## *COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE*

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE







---

---

## REMERCIEMENTS

---

---

## REMERCIEMENTS

## REMERCIEMENTS

Pour conclure ce travail de thèse, je souhaite remercier l'ensemble des personnes qui ont directement ou indirectement contribué à mener cette thèse à son terme. Il me sera très difficile de remercier tout le monde ce projet étant le fruit de nombreuses contributions tant du point de vue professionnel que du point de vue personnel.

Je commencerai tout d'abord par remercier grandement l'encadrement du Service de Caractérisations des Matériaux et Composants (SCMC) qui m'a offert de nombreuses opportunités pendant ma thèse et m'a permis de bénéficier d'un environnement exceptionnel de travail :

- Mr Jean-Claude ROYER, Chef du SCMC, avant tout pour m'avoir accueilli au sein de son unité et plus particulièrement pour m'avoir permis de présenter mes travaux de thèse lors de plusieurs conférences internationales.
- Mr Frédéric LAUGIER, Chef-Adjoint du SCMC, qui a toujours fait le maximum pour m'aider au sein du service.
- Mr François BERTIN, animateur scientifique, qui par son point de vue et ses réunions scientifiques, m'a permis d'acquérir une expérience unique dans la communication de mes travaux.
- Mr Narciso GAMBACORTI, Responsable des programmes, qui a fortement contribué à établir une collaboration avec le Professeur Antonino LICCIARDELLO de l'Université de Catane en Italie.

Je souhaite ensuite exprimer toute ma gratitude et mon estime à mes encadrants de thèse qui m'ont apporté un soutien constant et ont fait preuve d'un engagement de tous les instants tout au long de mes trois années de doctorat. En particulier, pour le temps qu'ils m'ont accordé pendant leurs vacances d'été, lors du marathon de fin de rédaction de mon manuscrit de thèse.

Je citerais tout d'abord Mr Didier LÉONARD, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon 1, pour avoir accepté de diriger mes recherches, ainsi que pour ses commentaires toujours pertinents. Je tiens également à le remercier pour son optimisme et sa bonne humeur au cours de ses trois années.

Ensuite, mes plus chaleureux remerciements s'adressent à Mr Jean-Paul BARNES, Docteur Ingénieur au CEA et animateur du Centre de Compétences Faisceaux d'Ions, pour son encadrement pendant ma thèse. Je tiens à lui adresser ma reconnaissance pour ses conseils avisés, le temps et la patience qu'il m'a accordés tout au long de ces années et pour avoir cru en mes capacités. Plus particulièrement, pour m'avoir donné l'opportunité d'animer des travaux pratiques et pour m'avoir permis de co-encadrer un stage.

## REMERCIEMENTS

J'aimerais par ailleurs remercier Mrs Alain BRUNELLE, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Substances Naturelles et Laurent HOUSSIAU, Professeur à l'Université de Namur, pour avoir accepté de rapporter ce mémoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Toute ma gratitude également à Mr Pierre LANTÉRI, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon 1, pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je tiens également à souligner la participation des différentes équipes qui m'ont permis au cours de ces trois années de bénéficier d'échantillons exceptionnels et qui ont fait preuve d'une très grande expertise dans les discussions sur mes travaux :

- À l'équipe de Raluca TIRON, composée de Corentin KOERCKEL, Xavier CHEVALIER et Ahmed GHARBI qui ont toujours répondu à mes demandes concernant les échantillons de copolymères à blocs PS-*b*-PMMA. J'associe également Aurélien SARRAZIN qui a aussi permis l'étude d'échantillons pertinents pour l'analyse ToF-SIMS.
- À l'équipe de Jean-Marie VERILHAC, composée de Benjamin BOUTHINON, Julia DE GIROLAMO, Julie HERRBACH et Pierre LIENHARD, pour leur enthousiasme concernant le potentiel de l'analyse ToF-SIMS afin de caractériser des échantillons organiques pour les applications photovoltaïques.
- À l'équipe de Tony MAINDRON, composée de Jean-Yves SIMON, Karim BOUZID et Simon OLIVIER, pour m'a permis d'étudier des échantillons électro-luminescents organiques de qualité.

Je voudrais aussi remercier particulièrement le Professeur Antonino LICCIARDELLO et le Docteur Gabriella ZAPPALÀ de l'Université de Catane en Italie pour avoir collaboré avec notre équipe afin d'étudier les effets des sources ioniques sur le profil en profondeur de films de copolymères à blocs PS-*b*-PMMA.

Je tiens à témoigner toute ma sympathie et ma reconnaissance à l'ensemble des membres de l'équipe faisceaux d'ions. En particulier, je remercie Marc VEILLEROT pour son aide au cours de ma thèse et lors de mon stage de Master. De même, je joins à mon travail de thèse la contribution de Camille MARIE et Chutchamon SIRISOPANAPORN qui ont toutes les deux, à des instants décisifs, permis d'améliorer ma compréhension de la source d'ions à cluster d'argon. Également, je salue le travail sur les microcapsules d'alginate, réalisé par Armande CAPITAINÉ, que j'ai eu le plaisir de co-encadrer sur ce sujet avec Jean-Paul BARNES et Eugénie MARTINEZ.

J'exprime toute mon amitié à ceux qui ont partagé mon bureau, très « international » étant le seul français, au cours de ces trois ans :

- À Viktoriia GORBENKO, la seule fille dans un bureau de garçons.
- À Robert ESTIVILL STROUD pour avoir partagé sa passion de la montagne.
- À Riccardo SCARRAZINI pour avoir animé avec joie le bureau.

## REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont également à Amal CHABLI et Anass BENAYAD qui m'ont fait l'honneur de participer à mon évaluation annuelle et pour avoir partagé de leurs expériences et de leurs réseaux dans la poursuite de ma carrière. Je remercie en outre Denis MARIOLLE qui m'a formé à la recherche bibliographique et a été d'une aide précieuse en raison de son expertise sur la microscopie à force atomique.

Je tiens par ailleurs à remercier tout le personnel permanent du CEA avec qui j'ai eu le loisir d'échanger : Guillaume AUDOIT, Adeline GRENIER, Nicolas CHEVALIER, Lukas BOROWIK, Olivier RENAULT, Eugénie MARTINEZ, Éric DE VITO, David COOPER, Christophe LICITRA, Névine ROCHAT, Denis ROUCHON, François PIERRE, Nicolas VAXELAIRE, Pierre BLEUET, Éric SAUVAGNARGUES, ...

Un grand merci également, Sophie RIONDET, qui a été une super secrétaire et a toujours su répondre à nos demandes administratives.

Mais aussi les stagiaires, doctorants et post-doctorants rencontrés au cours de mon passage sur la plateforme de nano caractérisation. En particulier, aux anciens thésards, Pauline CALKA, Georg HABERFEHLNER, Julien MORIN, Mathieu VIGOUROUX et Paul RISTERUCCI, aux anciens post-doctorants, Wael HOURANI, Hokwon KIM, Matthieu FREGNAUX, et aux nouveaux post-doctorants, Gaël GORET, Yann ALMADORI, Isabelle MOUTON et Djawhar FERRAH.

Sans compter, également un grand merci aux jeunes thésards qui ont assisté aux événements que nous avons organisés au cours de cette dernière année : Charlotte ZBOROWSKI, Brice EYCHEYNNE, Benjamin MAYALL, Tristan DEWOLF, Nicolas MANTE, Rémy BERTHIER, Alexandra FRACZKIEWICZ et Thibault BENEFICE.

Un passage de relais à la génération suivante : Guillaume FREYCHET, Tony PRINTEMPS, Seiffedine ZHIOU et Arnaud BORDES qui ont été présents à de multiples occasions.

Un gros clin d'œil à mes deux compères de promotion de thèse, David LALOUM et Sylvain POUCH avec qui j'ai vécu de très bons moments et qui, je l'espère, concrétiseront leurs rêves aussi bien sur le plan professionnel que sur le plan personnel.

Enfin je souhaite remercier des personnes plus proches de moi.

Tout d'abord deux personnes qui m'ont encouragé depuis mon adolescence, Christian RAVANIER, qui m'a donné le goût de la bande-dessinée, et Eron GOMIS qui a toujours eu un regard attentif sur moi tout au long de mes études. Je tiens donc à les remercier tous les deux pour tout et je partage le succès de ma thèse avec eux.

## REMERCIEMENTS

Ensuite à ma famille, en particulier, à ma tante Marianna, mon oncle Ron, et à mes cousins, Nina et Sybren qui ont fait le long déplacement depuis les Pays-Bas pour célébrer ma soutenance, mon oncle Rodolphe avec qui j'ai passé un printemps à couper du bois également présent. À ma famille en Normandie qui n'a pas pu faire se joindre à nous mais m'a aussi soutenu. À mes arrière-grand parents qui m'ont témoigné leur fierté pendant toutes ces années.

Pour finir, je tiens à joindre au succès de mon travail, les membres de ma famille qui ont été présents à chaque étape de ma vie mes deux sœurs, Marion et Charlotte, qui je l'espère auront le même succès dans leur vie. À ma maman, je tiens à célébrer la personne exceptionnelle qui m'a toujours encouragé et poussé à aller de l'avant, surtout dans les moments de doute, et qui m'a permis d'arriver où j'en suis.







---

## SOMMAIRE

---



# SOMMAIRE

## Contenus

### REMERCIEMENTS

SOMMAIRE .....	3
----------------	---

RESUME& ABSTRACT .....	7
------------------------	---

ABREVIATIONS.....	11
-------------------	----

INTRODUCTION.....	15
-------------------	----

CHAPITRE I : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART DE LA CARACTERISATION TOF-SIMS POUR LES APPLICATIONS EN ELECTRONIQUE ORGANIQUE.....	21
--	----

I.1. Contexte et verrous technologiques de l'électronique organiques .....	25
--	----

I.2. Etat de l'at de la caractérisation dans le domaine de l'organique .....	42
--	----

I.3. Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol .....	51
---	----

I.4. Matériaux et structures de l'électronique organique étudiés dans ce travail de thèse et intérêt pour l'analyse ToF-SIMS à cluster d'argon .....	72
--	----

I.5. Orientation du travail de thèse.....	78
---	----

Bibliographie .....	79
---------------------	----

CHAPITRE II : Matériaux, Appareillages et Méthodologies .....	87
---	----

II.1. Matériaux et structures d'intérêt de l'électronique organique .....	90
---	----

II.2. Instrumentation TOF-SIMS : Appareillages .....	99
--	----

II.3. Acquisition et traitement des données .....	117
---	-----

II.4. Description des techniques d'analyse complémentaire .....	127
---	-----

II.5. Conclusion du CHAPITRE II .....	137
---------------------------------------	-----

Bibliographie .....	138
---------------------	-----

CHAPITRE III : Paramètres optimaux de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques de l'électronique organique .....	139
--	-----

III.1. Introduction .....	143
---------------------------	-----

III.2. Optimisation des paramètres expérimentaux .....	144
--	-----

III.3. Modèle géométrique des architectures des copolymères à blocs PS- <i>b</i> -PMMA .....	183
--	-----

III.4. Conclusion du CHAPITRE III .....	189
---	-----

Bibliographie .....	191
---------------------	-----

CHAPITRE IV : Applications de la spectrométrie de ToF-SIMS pour l'électronique organique .....	193
--	-----

IV.1. Analyse de couches actives de diodes photovoltaïques .....	197
--	-----

IV.2. Etude de structures auto-assemblées des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA .....	203
---	-----

IV.3. Caractérisation de dispositifs OLED et de leurs encapsulations .....	242
--	-----

IV.4. Conclusion du CHAPITRE IV .....	266
---------------------------------------	-----

Bibliographie .....	270
---------------------	-----

CONCLUSION & PERSPECTIVES .....	271
---------------------------------	-----

ANNEXES .....	279
---------------	-----

LISTE DES COMMUNICATIONS .....	287
--------------------------------	-----



---

---

## RESUME & ABSTRACT

---

---

## RESUME

L'électronique organique a connu durant la dernière décennie un essor considérable. La production de dispositifs à base de matériaux organiques reste néanmoins freinée par différents verrous technologiques. La caractérisation de ce type de systèmes conduit à des besoins analytiques spécifiques et la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry – ToF-SIMS) est a priori très pertinente notamment grâce à l'utilisation d'un nouveau type de faisceau d'ions à base d'agrégats d'argon ( $\text{Ar}_n^+$ ). L'objectif principal de ce travail a donc été de comprendre l'interaction ions-matière d'un tel faisceau avec les matériaux organiques utilisés en électronique organique.

Une étude fondamentale a d'abord été réalisée en comparant différents faisceaux d'ions de décapage ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{C}_{60}^{++}$ ,  $\text{Ar}_n^+$ ) sur des échantillons organiques structurés (tels que les copolymères à blocs PS-*b*-PMMA) et il est apparu que, bien que la taille des agrégats et leur énergie ont peu d'effet sur l'endommagement observable sur les échantillons, les agrégats d'argon de grande taille induisent de la rugosité lors du profil en profondeur ToF-SIMS, sans modification chimique, ce qui a été confirmé par des analyses complémentaires – AFM (Atomic Force Microscopy) et XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) – et une modélisation géométrique.

Ensuite, différents dispositifs du domaine de l'électronique organique ont été caractérisés. Ainsi, l'étude de l'auto-structuration des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA a permis d'évaluer l'influence du temps de recuit et de l'épaisseur de la couche. Par ailleurs, un protocole a été développé pour l'analyse d'empilements de couches inorganiques/organiques, notamment ceux des OLED. Il a ainsi été possible de caractériser par profil en profondeur ToF-SIMS les différents empilements d'un dispositif de l'électronique organique en conservant la détection d'un signal moléculaire et une haute résolution en profondeur de 2 nm. Parallèlement, nous avons identifié la dégradation chimique d'un matériau organique du multicouche constitutif de l'empilement et évalué la protection de celui-ci via des couches barrières. Plus précisément, les signatures de la réaction d'hydrolyse de la couche ont été identifiées ainsi que la teneur en humidité après encapsulation.

Ce projet de thèse a permis d'obtenir une meilleure compréhension des effets du faisceau d'ions à base d'agrégats d'argon sur un éventail large de matériaux organiques en électronique organique, démontrant tout son potentiel pour leur caractérisation.



## ABSTRACT

During the last decade, organic electronics have developed rapidly. However, the production of organic electronic devices is still impeded because of various technological barriers. Such systems have specific analytical needs and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) is per se highly relevant, particularly when considering the use of a new type of ion source based on argon clusters ( $\text{Ar}_n^+$ ). The main objective of this work was therefore to understand the ion-matter interactions of such a cluster beam with the organic materials used in organic electronics.

A fundamental study was carried out by comparing sputtering with three different ion beams ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{C}_{60}^{++}$ ,  $\text{Ar}_n^+$ ) on organic structured samples (such as PS-*b*-PMMA block copolymers) and it transpired that although cluster size and energy has little effect on the observable damage to the sample, larger argon clusters induce more roughness during ToF-SIMS depth profiling. This was confirmed by AFM (Atomic Force Microscopy) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and a geometric model.

Next, different devices in organic electronics were characterized by ToF-SIMS. The study of self-assembling PS-*b*-PMMA block copolymers made possible to evaluate the influence of the annealing duration and of the thickness of the layer. Furthermore, a protocol was developed to analyse stacks of inorganic/organic layers, in particular those contained in OLED devices. It was then possible to characterize the stacks of a complete organic light-emitting device whilst maintaining molecular signal and a high depth resolution of 2 nm. In parallel we identified the chemical degradation of an organic material in the stack and evaluated the efficiency of barrier layers designed to protect it. More precisely, specific signatures to the hydrolysis reaction of the layer as well as increase in moisture level after encapsulation were identified.

This PhD project has contributed to broadening the understanding of the effects of argon cluster ion beams on a wide range of organic materials in organic electronics devices and to demonstrate its potential for their characterization.



---

---

## INDEX DES ABREVIATIONS

---

---

## LISTE DES ABREVIATIONS

ACP:	Analyse des Composantes Principales
AES:	Auger Electron Spectroscopy
AFM:	Atomic Force Microscopy
ALD:	Atomic Layer Deposition
BHJ:	Bulk Hetero Junction
EBL:	Electron Blocking Layer
EDR:	Extended Dynamic Range
EDS/EDX:	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EIL:	Electron Injection Layer
EML:	Emission Layer
EQE:	External Quantum Efficiency
ETL:	Electron Transport Layer
FTIR:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHM:	Full Width at Half Maximum
GCIB:	Gas Cluster Ion Beam
HLB:	Hole Blocking Layer
HIL:	Hole Injection Layer
HOMO:	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL:	Hole Transport Layer
IC:	Integrated Circuit
LMIS:	Liquid Metal Ion Source
LUMO:	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCP:	Micro Channel Plates
MD:	Molecular Dynamic
NO:	Nitric Oxyde gas
OLED:	Organic Light-Emitting Diode
OPD:	Organic Photo Detector
OPV:	Organic Photovoltaic

## INDEX DES ABBREVIATIONS

OSC:	Organic Solar Cell
O-TFT:	Organic Thin Film Transistor
QCM:	Quartz Cristal Microbalance
R&D:	Recherche & Développement
RH:	Relative Humidity
SEM:	Scanning Electron Microscopy
SIMS:	Secondary Ion Mass Spectroscopy
TEM:	Transmission Electron Microscopy
ToF-SIMS:	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
UHV	Ultra-High Vacuum
XPS:	X-ray Photoelectron Spectroscopy



---

---

# INTRODUCTION

---

---





# INTRODUCTION

Un des axes innovants de développement de la microélectronique est basé sur l'introduction de matériaux organiques dans un domaine essentiellement basé sur les matériaux inorganiques. Les technologies alors mises en œuvre sont connues sous le vocable d'électronique organique et suscitent un intérêt particulier de par les dispositifs à bas coût qu'elles permettent d'obtenir. Toutefois, le développement des dispositifs à base de matériaux organiques reste actuellement freiné par différents verrous technologiques (en particulier le vieillissement et la durée limitée d'utilisation) et des performances réduites en comparaison avec les dispositifs équivalents développés dans les filières classiques de la microélectronique. Pour ces développements et l'identification des mécanismes générant les verrous actuels, les besoins analytiques sont importants et présentent des exigences en matière de caractérisation physique/chimique très spécifiques (dont l'information moléculaire, des systèmes multicouches / multi-phases, etc).

Grâce à une combinaison très complémentaire de modes d'acquisition (acquisition de spectres présentant une information moléculaire, imagerie ionique et profil en profondeur), l'analyse ToF-SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol – Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) apparaît particulièrement bien adaptée pour la caractérisation de dispositifs de l'électronique organique. Cette technique est déjà considérée comme un outil performant pour la caractérisation d'extrême surface de matériaux organiques, notamment en raison de sa capacité à obtenir des informations moléculaires très spécifiques à très haute sensibilité (en général au moins au niveau du ppm), avec une résolution latérale micrométrique et une résolution en profondeur jusqu'à l'échelle nanométrique. Toutefois, obtenir un profil en profondeur des systèmes multicouches / multi-phases de l'électronique organique en préservant un signal ionique moléculaire n'est pas trivial. Dans ce contexte, différentes propositions existent pour le profil en profondeur moléculaire mais une des plus polyvalentes en terme de matériaux analysables est a priori le canon ionique à base clusters d'argon récemment ajouté aux instrumentations ToF-SIMS commerciales. C'est dans ce contexte que se situe ce travail de thèse. Sur la base de différents développements actuels en électronique organique, ce travail de thèse se concentre sur l'optimisation des conditions expérimentales pour permettre le profil en profondeur de matériaux multicouches dont les structures sont proches des dispositifs de l'électronique organique actuellement en développement, en utilisant un ToF-SIMS équipé d'une source d'ions à clusters d'argon. Un autre objectif de ce travail sera, grâce aux nombreux exemples traités, de développer la compréhension des possibilités d'utilisation de cette source ionique et, de manière plus générale, développer les connaissances au niveau de l'analyse ToF-SIMS avec cluster d'argon.

Dans le premier chapitre, nous passerons en revue les différents concepts et notions nécessaires à la compréhension de l'état de l'art du sujet de thèse. En particulier, un aperçu de

l'évolution des technologies et performances en microélectronique et en électronique organique sera décrit. Certains des verrous technologiques qui sont critiques pour le développement de l'électronique organique seront présentés. Les besoins analytiques nécessaires au développement de ce domaine seront décrits et cela nous mènera à faire un état de l'art des techniques de caractérisation pour l'analyse de matériaux organiques. Parmi ces techniques, nous discuterons la pertinence de la technique ToF-SIMS pour caractériser des matériaux organiques. Après avoir discuté de l'intérêt de la technique, nous présenterons plus en détails la technique ToF-SIMS et nous donnerons une description des différents modes d'acquisition des données en ToF-SIMS. Cela nous permettra d'introduire les principaux défis que doit relever la source d'ions à clusters d'argon pour le profil en profondeur des différents matériaux et structures de l'électronique organique étudiés dans ce travail de thèse. Nous les décrirons en mettant également en évidence combien ils sont particulièrement utiles dans le contexte de développement de connaissances au niveau de l'analyse ToF-SIMS avec le canon ionique à clusters d'argon.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des différents matériaux et structures étudiés dans cette thèse. Ensuite, nous détaillerons l'instrument ToF-SIMS puis nous décrirons les différentes conditions expérimentales utilisées dans les deux chapitres suivants et la méthodologie de traitement des données. Les techniques de caractérisation complémentaires qui ont été employées seront également décrites.

Le troisième chapitre aura pour objet de déterminer les paramètres optimaux de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques de l'électronique organique. Tout d'abord, nous étudierons l'effet des ions primaires sur une sélection de matériaux organiques. Afin de définir le type d'ions primaires nécessaire à l'acquisition de spectres de masse en surface de matériaux organiques, nous observerons l'évolution du taux de pulvérisation en fonction du type et de l'énergie des ions primaires. Puis, nous comparerons la formation des ions fragments et moléculaires en fonction des mêmes paramètres. Ensuite, nous évaluerons l'influence de la taille et de l'énergie des clusters d'argon pour le profil en profondeur de matériaux organiques, puis nous comparerons la pulvérisation avec des ions à clusters d'argon avec celle obtenue pour deux autres types d'ions primaires ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{C}_{60}^{++}$ ) sur des systèmes multi-phases de type copolymère à blocs PS-*b*-PMMA. Dans ce contexte, nous présenterons également des résultats de simulation obtenus à partir d'un modèle géométrique des architectures de ces copolymères.

Le quatrième chapitre présentera les études réalisées sur différentes applications de l'électronique organique actuellement en développement. Après avoir discuté les possibilités et limites de l'utilisation du canon ionique à clusters d'argon sur deux types de couches actives de diodes photovoltaïques, nous appliquerons la même démarche au cas de systèmes auto-organisés de type copolymère à blocs PS-*b*-PMMA. L'objectif sera d'étudier en détails ce système modèle suivant la morphologie des domaines qui le composent, puis l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'auto-organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA.

## INTRODUCTION

Ensuite, nous investiguerons des protocoles de retrait sélectif de PMMA dans des auto-organisations guidées pour les applications de ces copolymères à blocs PS-*b*-PMMA dans le cadre de procédés de lithographie. Nous décrirons enfin les étapes du développement d'un protocole d'analyse pour la caractérisation d'empilement inorganique/organique ainsi que son application dans le contexte particulièrement crucial de l'étude du vieillissement de dispositifs et de leur protection via un processus d'encapsulation (simple ou double).

Une mise en perspective de nos résultats ainsi que les conclusions et perspectives du travail seront proposées à la fin du manuscrit.



---

---

# CHAPITRE I Contexte et état de l'art de la caractérisation ToF-SIMS pour les applications en électronique organique

---

---



# Contexte et état de l'art de la caractérisation ToF-SIMS pour les applications en électronique organique

## Contenus

<b>I.1. CONTEXTE ET VEROUS TECHNOLOGIQUES DE L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE.....</b>	<b>25</b>
<b>I.1.1. Concept de l'électronique organique.....</b>	<b>25</b>
<i>I.1.1.a. Matériaux organiques semi-conducteurs.....</i>	<i>25</i>
<i>I.1.1.b. Historique de l'électronique organique.....</i>	<i>27</i>
<i>I.1.1.c. Contexte actuel de l'électronique organique.....</i>	<i>28</i>
<b>I.1.2. Dispositifs de l'électronique organique actuellement en développement.....</b>	<b>28</b>
<i>I.1.2.a. Diodes électroluminescentes organiques.....</i>	<i>29</i>
<i>I.1.2.b. Cellules solaires organiques et détecteurs photovoltaïques.....</i>	<i>34</i>
<i>I.1.2.c. Transistors à films minces organiques.....</i>	<i>38</i>
<b>I.1.3. Verrous technologiques actuels de l'électronique organique.....</b>	<b>40</b>
<b>I.2. ETAT DE L'ART DE LA CARACTERISATION DANS LE DOMAINE DE L'ORGANIQUE.....</b>	<b>42</b>
<b>I.2.1. Etat des techniques de caractérisation pour l'analyse de matériaux organiques.....</b>	<b>42</b>
<i>I.2.1.a. Méthodes d'analyse par spectroscopie chimique.....</i>	<i>42</i>
<i>I.2.1.b. Méthodes d'analyse par microcopie et autres informations non chimiques.....</i>	<i>46</i>
<b>I.2.2. Résumé des techniques expérimentales.....</b>	<b>49</b>
<b>I.2.3. Pertinence de l'analyse ToF-SIMS pour caractériser les matériaux organiques de l'électronique organique.....</b>	<b>50</b>
<b>I.3. SPECTROMETRIE DE MASSE DES IONS SECONDAIRES A TEMPS DE VOL.....</b>	<b>51</b>
<b>I.3.1. Historique .....</b>	<b>51</b>
<b>I.3.2. Eléments théoriques du ToF-SIMS et modes d'acquisitions des données.....</b>	<b>54</b>
<b>I.3.2.a. Principe de base du ToF-SIMS et modes d'acquisition de données.....</b>	<b>54</b>
<b>I.3.2.b. Théorie du ToF-SIMS.....</b>	<b>58</b>
<b>I.3.3. Progrès et défis de la technique ToF-SIMS pour les applications en électronique organique.....</b>	<b>65</b>
<b>I.3.3.a. Etats de l'art de la technique ToF-SIMS pour les matériaux organiques.....</b>	<b>65</b>
<b>I.3.3.b. Evolutions récentes en ToF-SIMS : les sources d'ions à cluster d'argon.....</b>	<b>68</b>
<b>I.3.4. Conclusion.....</b>	<b>70</b>
<b>I.4. MATERIAUX ET STRUCTURES DE L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE ETUDIES DANS CE TRAVAIL DE THESE ET INTERET POUR L'ANALYSE TOF-SIMS A CLUSTERS D'ARGON.....</b>	<b>71</b>
<b>I.4.1. Structures photovoltaïques et photodiodes organiques.....</b>	<b>71</b>
<b>I.4.2. Matériaux auto-assemblés comme les copolymères à blocs.....</b>	<b>74</b>
<b>I.4.3. Diodes électroluminescentes organiques.....</b>	<b>77</b>
<b>I.5. ORIENTATION DU TRAVAIL DE THESE.....</b>	<b>80</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>81</b>

*L'électronique organique est depuis quelques années sur le devant de la scène scientifique et technique. Contrairement à la microélectronique actuelle, la filière de l'électronique organique est une industrie à bas coût de fabrication. Néanmoins, la production de dispositifs à base de matériaux organiques reste freinée par différents verrous technologiques dont la dégradation de ces matériaux et donc des performances des circuits, notamment en présence des gaz oxydants de l'atmosphère ( $O_2$ ,  $H_2O$ ). Il est donc essentiel d'identifier et de comprendre les processus de dégradation opérant dans ces systèmes. Ces systèmes déterminent, par ailleurs, des besoins analytiques spécifiques (informations moléculaires, systèmes multicouches, etc). Dans ce contexte, la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), déjà très utilisée pour la caractérisation des systèmes de la filière silicium, apparaît particulièrement adaptée car elle est également connue comme une technique de référence pour l'analyse de surface de matériaux organiques. Ce premier chapitre décrit l'état de l'art lié à ce contexte. L'électronique organique sera tout d'abord décrite via les différents dispositifs développés et leurs performances. Après avoir détaillé les verrous technologiques actuels et les besoins clés en termes de caractérisation, il sera fait état des possibilités techniques pour la caractérisation de tels systèmes puis de la pertinence du ToF-SIMS pour le domaine de l'électronique organique. Afin d'introduire la démarche de ce travail de thèse, les développements récents et les progrès de la technique ToF-SIMS pour l'analyse des matériaux organiques seront abordés. Finalement, les principaux défis de l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques dans le contexte de l'électronique organique seront exposés en décrivant une sélection de structures et de matériaux qui permettront de mieux identifier les potentialités de la technique dans ce contexte.*



## I.1. Contexte et verrous technologiques de l'électronique organique

### I.1.1. Concept de l'électronique organique

#### I.1.1.a. *Matériaux organiques semi-conducteurs*

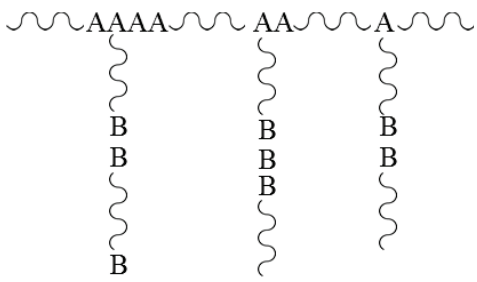
Les matériaux organiques, par opposition aux minéraux, sont constitués d'un arrangement de molécules ordonnées ou désordonnées ou de suites de molécules formant des chaînes. Ces structures moléculaires sont composées en majorité d'atomes d'hydrogène, de carbone, d'azote et d'oxygène. La plupart des matériaux utilisés dans le domaine de l'électronique organique sont dits « conjugués », étant donné qu'ils sont constitués d'une alternance de liaisons simples et doubles entre leurs atomes de carbone.

Il existe ainsi deux types de matériaux organiques : les molécules de faible masse molaire (couramment appelées petites molécules) et les polymères. Par définition, les polymères sont des molécules de masse moléculaire élevée, constituées de monomères unis aux autres par des liaisons covalentes. Les propriétés des polymères dépendent du type d'assemblage de ces monomères et du degré de polymérisation [1]. Trois classes de polymères sont à distinguer :

- Les homopolymères (linéaires, ramifiés, stéréo réguliers) sont des polymères constitués par l'association de molécules provenant d'un seul motif monomère dont l'enchaînement est linéaire.
- Les copolymères sont des composés macromoléculaires dont la polymérisation s'effectue sur deux ou plusieurs monomères différents. Les propriétés caractéristiques des copolymères sont principalement déterminées par la nature des monomères et leur proportion relative, ainsi que de la fréquence des alternances des motifs A et B le long de la chaîne. Selon la disposition relative des motifs, il est donc possible de différencier les familles de copolymères suivantes :
  - Les copolymères statistiques (« random » en anglais) pour lesquels une répartition aléatoire des motifs A et B est obtenue le long de la chaîne ;
  - Les copolymères alternés qui présentent une alternance régulière des motifs A et B ;
  - Les copolymères à blocs qui correspondent à une alternance de blocs de polymères A et de polymères à motifs B ;
  - Les copolymères greffés qui sont composés de greffons de polymères à motifs B fixés sur un tronc de polymères à motifs A.

L'ensemble des structures des copolymères peuvent se schématiser comme le montre le tableau I.1 ci-après :

**Tableau I.1. Types de copolymères et schémas des structures des motifs**

Types de copolymères	Schémas des structures de motifs A et B
Copolymère statistique	— AABABBAABA —
Copolymère alterné	— ABABAB — soit — (AB) <sub>n</sub> —
Copolymère à blocs	AA ~~~ AAABBB ~~~ BBBAA ~~~ AA
Copolymère greffé	

— Les polymères réticulés qui sont des enchaînements de macromolécules dans les trois directions de l'espace.

La classification des matériaux organiques est complexe du fait de la nature de leurs structures. Néanmoins, l'électronique organique intègre des notions propres à ce domaine qui sont assimilées aux propriétés des semi-conducteurs inorganiques [2].

De par leurs propriétés intrinsèques, un grand nombre des molécules conjuguées utilisées en électronique organique sont semi-conductrices et constituent la couche active des composants organiques. La conductivité dans un semi-conducteur organique est ainsi assurée par les porteurs de charges : les électrons (électrons  $\pi^*$ ) et les trous (électrons  $\pi$  non pairés). Dans l'atome de carbone, les quatre électrons de valence se répartissent entre l'orbitale 2s et les trois orbitales 2p ( $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ). Une liaison  $\sigma$  carbone-carbone naît de la superposition d'une des trois orbitales atomiques hybrides  $sp^2$  de chaque carbone. Les orbitales  $p_z$  des deux carbones sont eux perpendiculaires aux autres orbitales hybrides  $sp^2$  qui vont se chevaucher pour former une liaison  $\pi$ .

Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire qui peut avoir deux niveaux d'énergie. Dans le cas d'une liaison  $\pi$ , l'orbitale de plus basse énergie est dite liante, et forme la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'orbitale de plus haute énergie est dite anti-liante et forme la LUMO (Lowest Unoccupied

Molecular Orbital). Par analogie aux semi-conducteurs inorganiques, les orbitales HOMO et LUMO sont souvent assimilées, respectivement, à la bande de valence et la bande de conduction. De même, la différence de niveaux d'énergie entre HOMO et LUMO est considérée comme l'énergie de bande interdite. Les notions de semi-conducteur organique de type *p* et *n*, sont également employées pour désigner des donneurs et des accepteurs d'électrons.

#### ***1.1.1.b. Historique de l'électronique organique [3, 4]***

Dans le contexte de l'électronique, les matériaux organiques ont d'abord été largement utilisés comme isolants dans diverses structures. Toutefois, les premières recherches sur les propriétés électroluminescentes de matériaux organiques ont débuté dès les années 1950. Ainsi, l'électroluminescence organique a été découverte par A. Bernanose lors de ses travaux sur des dérivés d'acridine. En 1963, l'équipe de M. Pope a publié ses travaux traitant de l'électroluminescence de cristaux d'anthracène alimentés par courant alternatif. Néanmoins, le rendement des dispositifs obtenus était trop faible pour envisager une application commerciale.

Parallèlement, l'étude des propriétés électriques des matériaux organiques a débuté dans les années 1960. Durant les années 1970, les matériaux organiques photoconducteurs ont été découverts et ont été utilisés pour la xérographie en remplacement de matériaux inorganiques comme le sélénium et le silicium amorphe. Leurs principaux avantages étaient une plus grande facilité de mise en œuvre et un moindre coût ainsi qu'une fabrication plus aisée sur des surfaces souples. A la fin des années 1970, l'équipe de A.J. Heeger et A.G. McDiarmid a annoncé la découverte de polymères conducteurs. Dans les années 1980, les annonces successives de la découverte de semi-conducteurs conjugués et de polymères photoémissifs, ont donné une nouvelle impulsion à l'avancement des recherches en électronique organique. Kodak, dépositaire du premier brevet en 1987, a eu l'idée de réaliser un dispositif électroluminescent (qui fut la première OLED moderne) à partir des matériaux issus de la xérographie et du domaine des sensibilisateurs photographiques. Ainsi, les années 1990 ont vu la réalisation d'une diode électroluminescente composée d'un polymère conducteur et la possibilité de réaliser un transfert de charges entre un polymère semi-conducteur et un matériau accepteur organique sous l'effet de la lumière. Dès lors, la mise au point de cellules solaires organiques et de photo-détecteurs a semblé possible. L'ensemble des progrès accomplis dans le domaine de l'électronique organique ont été couronnés en 2000 avec l'attribution du prix Nobel de chimie à A.J. Heeger, A.G. McDiarmid et H. Shirakawa pour la découverte et le développement en 1977 de polymères organiques fortement conducteurs [5].

### ***I.1.1.c.c Contexte actuel de l'électronique organique***

L'objectif actuel des opérateurs de l'électronique organique n'est pas de se substituer aux technologies basées sur le silicium dont les performances ont atteint des niveaux exceptionnels dans de nombreux domaines, mais d'offrir des alternatives et des opportunités d'applications difficilement réalisables avec d'autres technologies.

Les opportunités de l'électronique organique sont liées à différents avantages spécifiques. Les propriétés physiques des matériaux organiques (i.e. leurs propriétés électriques, optiques, thermiques et magnétiques) les rendent en effet prometteurs pour des applications électroniques spécifiques, telles que l'électronique sur supports souples, légers et grand champs, tout en bénéficiant d'un facteur économique clé pour l'industrie, notamment grâce aux perspectives de faibles coûts de production (traitements à basse température et coûts de fabrication minimales en comparaison de la filière inorganique).

### **I.1.2. Dispositifs de l'électronique organique actuellement en développement**

L'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux organiques permet aujourd'hui d'envisager l'emploi de semi-conducteurs organiques dans une large gamme de composants comprenant des transistors, des diodes, des capteurs, des cellules solaires et des dispositifs d'émission de lumière. Un certain nombre de domaines d'application qui peuvent bénéficier de la polyvalence de l'électronique organique sont ainsi illustrés en figure I.1.

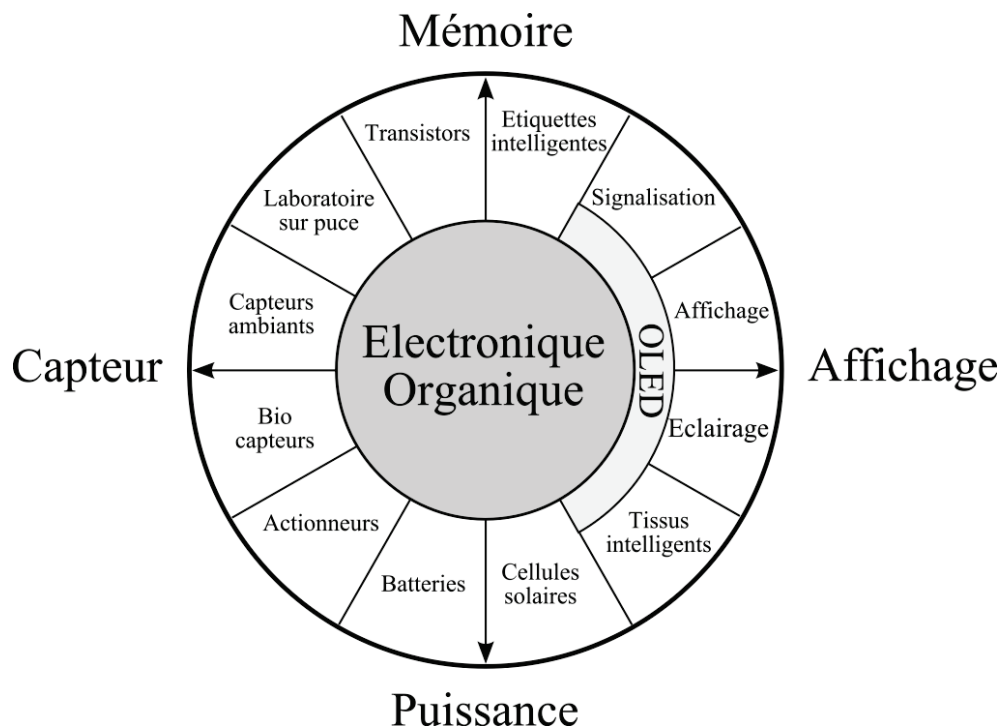


Figure I.1. Eventail des dispositifs et des applications de l'électronique organique [3].

Malgré la diversité des technologies de l'électronique organique, les degrés de développement sont à différents stades de maturité. Trois dispositifs majeurs à base de composants organiques sont actuellement dans des phases de transition technologique entre la recherche universitaire et la R&D (Recherche & Développement) industrielle :

- les diodes électroluminescentes organiques (Organic light-emitting diodes, OLEDs)
- les cellules solaires organiques (Organic solar cells, OSCs) et les détecteurs photovoltaïques (Organic photovoltaic et Organic photo-diode, OPV & OPD)
- les transistors organiques à couches minces (Organic thin film transistors, O-TFTs)

Afin d'appréhender au mieux les différentes technologies de l'électronique organique, une rapide description de l'évolution des structures et de leurs performances est proposée.

### ***1.1.2.a. Diodes électroluminescentes organiques***

La diode électroluminescente organique représente le composant le plus attractif de l'électronique organique. Elle a été commercialisée sur un autoradio Pioneer dès 1997. A présent, les OLEDs sont abondamment disponibles dans le commerce pour les applications d'affichage et seront prochainement généralisées pour des applications d'éclairage.

L'intérêt principal de ce composant repose essentiellement sur le fort contraste et la haute brillance des couleurs dus à l'absence de rétroéclairage et une faible consommation d'énergie de ces dispositifs. Ceci en fait un composant de choix pour les applications d'affichage. Les perspectives pour l'éclairage sont aussi excellentes en raison de leur rendement lumineux élevé. Récemment, il a été montré que les OLEDs blanches peuvent surpasser les tubes fluorescents (qui sont la référence en termes d'éclairage).

Le fonctionnement de la diode est basé sur le processus d'électroluminescence ou d'électro-phosphorescence qui permet de générer de la lumière à partir des charges électriques.

La structure de base d'un composant OLED est constituée d'une superposition de plusieurs couches minces, fabriquées à partir de matériaux semi-conducteurs organiques, intégrées entre deux contacts. L'un des contacts est choisi pour être transparent afin de permettre l'émission de la lumière. Ainsi, il est nécessaire de distinguer les deux types d'émission (vers le bas et vers le haut) car ceux-ci ne font pas référence à l'orientation du composant mais à la direction de sortie de la lumière émise.

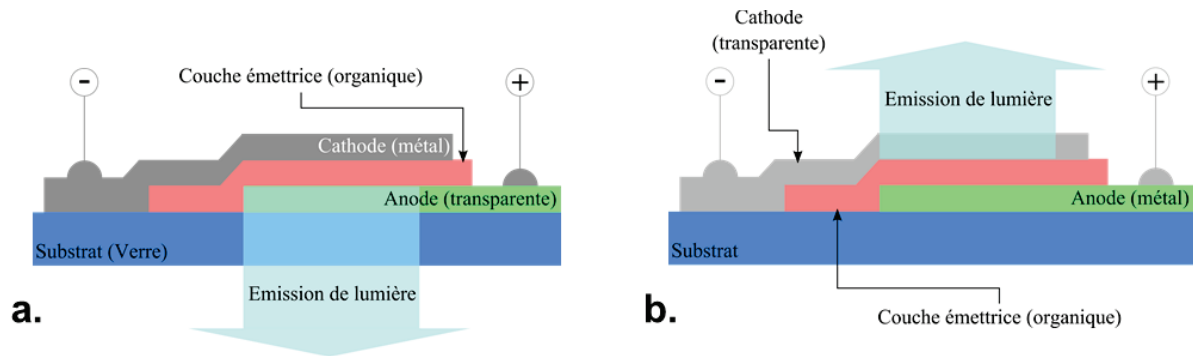


Figure I.2. Schéma de l'empilement d'une OLED à émission (a) vers le bas, (b) vers le haut.

L'émission est dite par le bas (bottom-emitting) (figure I.2.a) si la lumière émise traverse l'anode transparente ou semi-transparente et le substrat sur lequel le panneau a été déposé [6]. L'émission est dite par le haut (top-emitting) (figure I.2.b) si la lumière émise traverse la cathode transparente ou semi-transparente [7]. Les OLEDs à émission par le haut sont mieux adaptées pour les applications à matrice active, comme les écrans de télévision, car elles peuvent être plus facilement intégrées sur une base de transistors (non-transparents).

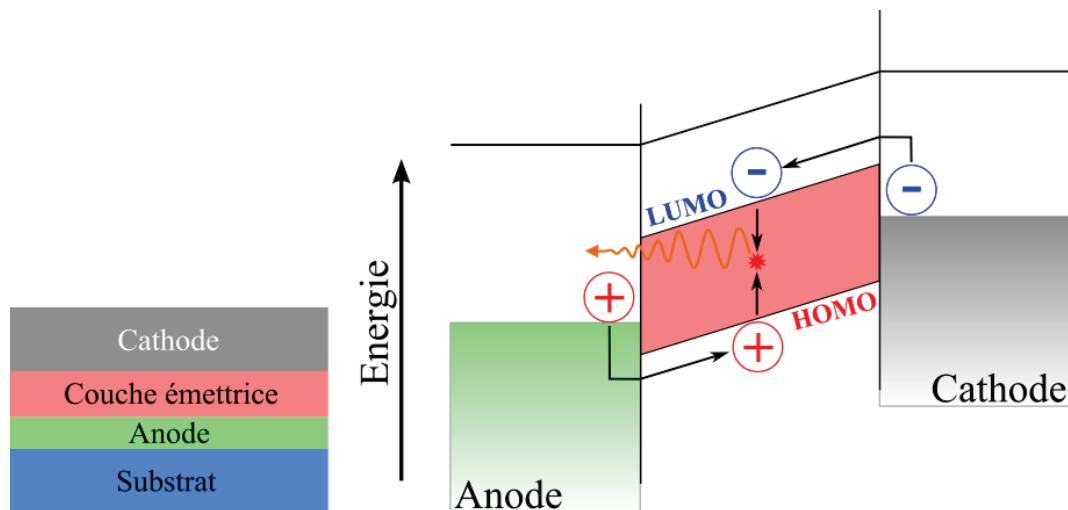


Figure I.3. Représentation du diagramme d'énergie d'une OLED constituée d'une seule couche organique émettrice lors d'un fonctionnement idéal, et pour laquelle la recombinaison a lieu au centre de la couche organique.

Fondamentalement, le plus simple pour fabriquer une OLED est de réaliser un empilement d'une seule couche organique entre l'anode et la cathode. Le diagramme d'énergie, représenté en figure I.3, explique le fonctionnement idéal d'une OLED simple. Les électrons et les trous sont injectés respectivement dans la LUMO et la HOMO de la couche émettrice organique. Les charges migrent les unes vers les autres suivant le champ électrostatique extérieur appliqué puis à l'approche du rayon de capture de Coulomb, se recombinent sous la forme d'excitons. Les excitons forment ainsi des paires électrons-trous dans la molécule. Lors de la décomposition de ces paires vers un état désexcité, il y a une libération d'énergie sous forme de photons qui produisent l'émission d'un rayonnement. La fréquence du rayonnement est dans le spectre visible et dépend de la largeur de bande interdite du matériau organique.

Cependant, cette architecture n'est pas la plus performante. En effet, la géométrie d'une OLED simple s'appuie sur l'hypothèse que le même nombre d'électrons et de trous sont injectés dans la couche organique de manière à éviter qu'aucune charge ne passe dans l'échantillon sans recombinaison. Cette approche nécessite donc que les barrières d'injection d'électrons et de trous, la cathode et l'anode, soient identiques. De plus, la mobilité des porteurs de charges doit être égale afin d'assurer la recombinaison dans le centre de la couche organique. Ces exigences, incompatibles avec les performances obtenues, ont conduit à la conception d'une OLED à base de deux couches organiques par Tang *et al.* en 1987 [4]. En utilisant deux couches organiques différentes (figure I.4), la zone de recombinaison peut être fixée à une position spécifique proche de l'interface organique-organique.

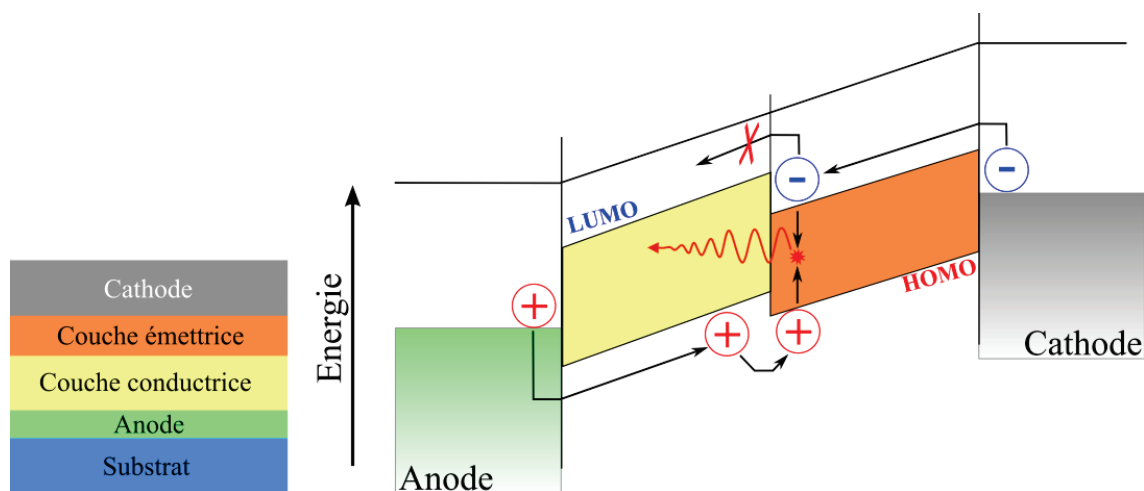
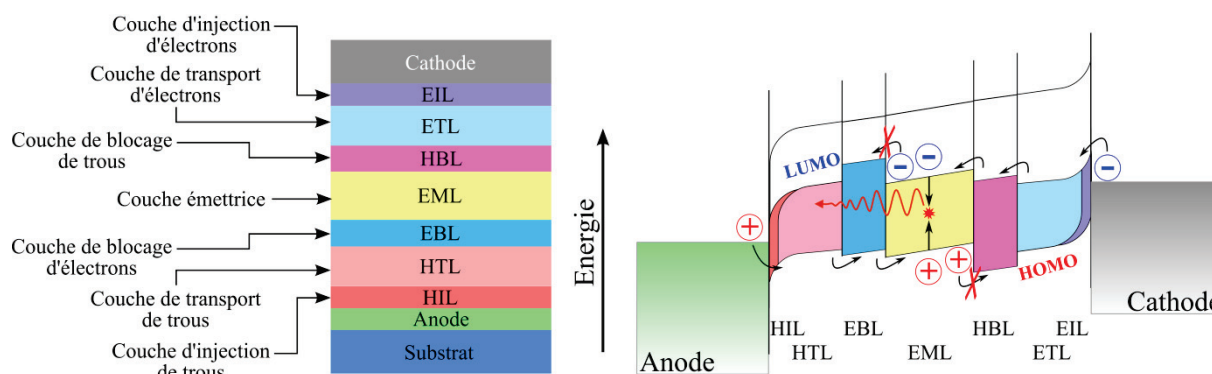


Figure I.4. Représentation du diagramme d'énergie d'une OLED constituée d'une double couche organique pour laquelle la recombinaison a lieu dans la couche émettrice organique.

Par exemple, un matériau peut être choisi de façon à être principalement conducteur de trous tandis que l'autre présente une mobilité d'électrons plus élevée. En sélectionnant des matériaux adéquats, les niveaux d'énergie peuvent créer des hauteurs de barrière différentes pour que les électrons soient bloqués à la barrière de l'interface organique-organique et attendent jusqu'à l'apport de charges positives. Ce système permet de confiner la formation des excitons dans l'un des deux matériaux. Néanmoins, l'efficacité de ces dispositifs reste faible. Les barrières d'injection situées aux électrodes sont élevées et exigent donc une tension de fonctionnement élevée. De plus, la faible conductivité limite le courant, ce qui conduit à nouveau à une augmentation de la tension de fonctionnement.

Aujourd'hui, les OLEDs les plus efficaces comprennent un grand nombre de couches. Par exemple, une OLED monochromatique est généralement constituée de sept couches organiques différentes telle qu'illustrée en figure I.5. Les meilleures performances ont ainsi été obtenues dans des OLEDs qui incorporent des couches de transport de charges dopées  $p$  et  $n$ , et des couches d'injection de charges.



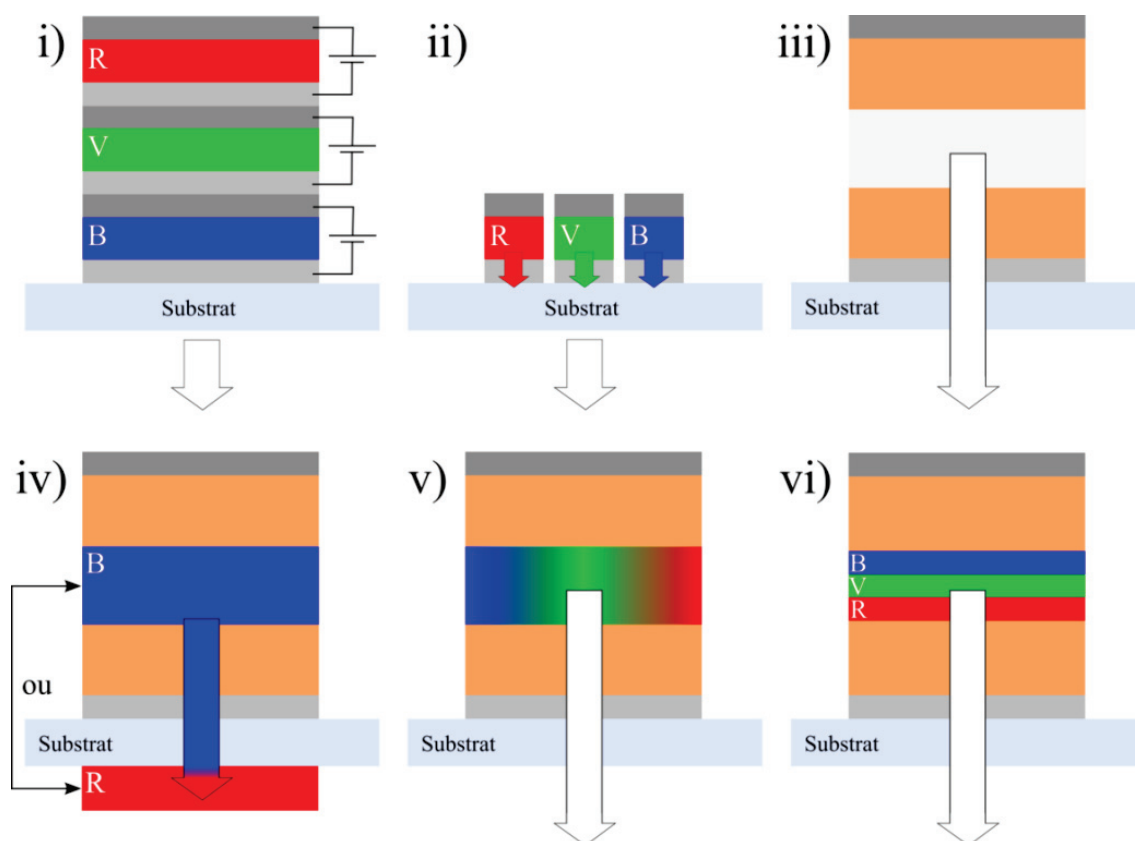


**Figure I.5. Description du fonctionnement d'une OLED à haute efficacité constituée de couches de transports de charges (ETL et HTL), de couches de blocage de charges (EBL et HBL), de couches d'injection de charges (EIL et HIL), et d'une couche émettrice (EML).**

L'OLED à haute efficacité [8], schématisée en figure I.5, est composée de deux couches de blocage de charges, EBL (electron blocking layer) et HBL (hole blocking layer), respectivement pour les électrons et les trous, qui sont disposées autour de la couche émettrice (emissive layer, EML). Les couches de blocage accomplissent deux tâches primordiales. D'une part, elles confinent les porteurs de charges dans la couche EML. Pour cela, les matériaux sont choisis par rapport à leurs niveaux d'énergie HOMO et LUMO de sorte à créer une barrière d'injection pour les porteurs de charges provenant de la couche EML. D'autre part, elles permettent de séparer les excitons présents dans la couche émettrice à partir des couches de transport de charges fortement dopées, ETL (electron transport layer) et HTL (hole transport layer), respectivement, pour les électrons et les trous, et ainsi d'empêcher la recombinaison non radiative. Le rendement de l'OLED peut aussi être amélioré en ajoutant des couches d'injection de porteur de charges (EIL (electron injection layer) et HIL (hole injection layer)), respectivement pour les électrons et les trous, entre les électrodes et les couches de blocage de porteur de charges. Ce système plus complexe permet de réduire au minimum la tension de fonctionnement du dispositif.

Une évolution récente des performances des dispositifs a été obtenue en utilisant un système host-guest comme couche émettrice. Ce système est constitué d'un matériau émetteur efficace (guest) introduit comme dopant dans la matrice d'un second matériau (host), à une faible concentration.





**Figure I.6. Schémas des différentes technologies pour obtenir des OLEDs blanches à émission vers le bas. i) OLED verticalement empilée, ii) OLED à pixel monochromatique, iii) OLED blanche basée sur un seul émetteur, iv) OLED bleu avec couche de conversion, v) OLED blanche à couche émettrice unique, vi) OLED blanche à sous-couches monochromatique.**

Contrairement aux diodes électroluminescentes inorganiques, les semi-conducteurs organiques présentent une gamme de spectres d'émission dont la largeur à mi-hauteur (FWHM) est comprise entre 50–100 nm [9]. Elles nécessitent généralement plus d'un matériau émetteur pour réaliser une lumière blanche. La figure I.6 montre les différentes techniques mises en œuvre pour réaliser une émission de lumière blanche dans une OLED. Les OLEDs verticalement empilées (cf. figure I.6.i) sont constituées de trois unités qui émettent respectivement dans le rouge, le vert et le bleu, et peuvent être réalisées avec des électrodes supplémentaires ou sans ces électrodes [9]. L'optimisation optique de tels dispositifs est délicate en raison des difficultés de découplage de la lumière [9]. L'alternative à ce concept est de concevoir, de façon autonome, des unités émettrices individualisées dans une approche pixelisée comme le montre la figure I.6.ii. Cette démarche présente néanmoins des inconvénients majeurs car elle implique l'utilisation de processus structurants compliqués et exige des densités de courants élevées entraînant la dégradation prématurée de ces composants. Les autres structures d'OLEDs blanches existantes sont fondées sur une unité unique du dispositif tel qu'un composant basé sur un seul émetteur blanc (figure I.6.iii), une OLED bleue avec une couche de conversion vers le bas externe ou interne (down-conversion OLED) (figure I.6.iv), ou une couche émettrice blanche unique (figures I.6.v et I.6.vi) [9]. La OLED est donc composée d'une couche émettrice unique qui comprend soit toutes les molécules émettrices

(figure I.6.v), soit les sous-couches émettrices (figure I.6.vi) dans les trois gammes d'émission (rouge, verte et bleue) [9]. Le dispositif à couche émettrice unique représente la voie de recherche privilégiée de par ses perspectives en terme de performance.

Les développements des OLEDs ont conduit à une amélioration significative des performances des dispositifs. Parmi les évolutions notables, les technologies de sources lumineuses ont connu une avancée spectaculaire en terme d'efficacité lumineuse des dispositifs électroluminescents organiques lors de ces quinze dernières années, comme l'illustre la figure I.7.

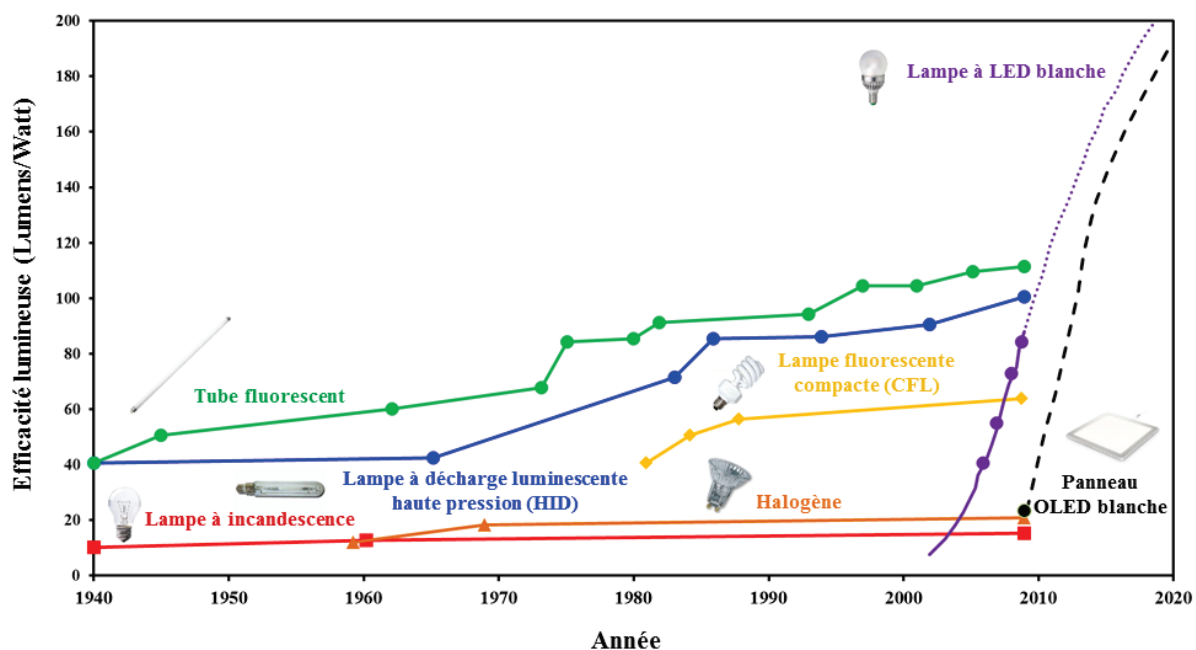


Figure I.7. Evolution de l'efficacité lumineuse des dispositifs électroluminescents LED/OLED [10].

Malgré l'augmentation des performances des dispositifs électroluminescents organiques, le coût de ces sources lumineuses restent substantiel par rapport aux sources classiques. Les tendances actuelles prédisent néanmoins une rapide diminution des coûts comme énoncé par la loi de Haitz<sup>1</sup>.

### I.1.2.b. Cellules solaires organiques et détecteurs photovoltaïques

Le photovoltaïque répond à un besoin majeur de développement des énergies renouvelables. Les cellules photovoltaïques organiques bénéficient ainsi du faible coût des semi-conducteurs organiques, d'une facilité de dépôt sur des substrats souples et de la simplification des processus de fabrication des composants photovoltaïques organiques.

Pour rivaliser avec les cellules solaires standard (la référence étant le silicium polycristallin), les OSCs doivent augmenter leur efficacité, c'est-à-dire leur rendement quantique

<sup>1</sup> La loi de Haitz, analogue à la loi de Moore pour les circuits intégrés, prédit à la fois la baisse des coûts des sources LED (coût/lumen) et l'augmentation de l'efficacité lumineuse (lumens/watt).

externe (EQE), au moins au-dessus des dix pourcents, et atteindre des durées de vie dans la gamme de plusieurs années. Cette dernière condition est particulièrement délicate en raison d'une exposition constante à la lumière ultraviolette des dispositifs photovoltaïques en extérieur. Bien que les progrès réalisés aient été plus lents que pour les OLEDs, il a récemment été prouvé que l'efficacité des cellules pouvait dépasser les dix pourcents de rendement. Parallèlement, il a été montré que les OSCs pouvaient atteindre des durées de vie en extérieur de plus de dix ans.

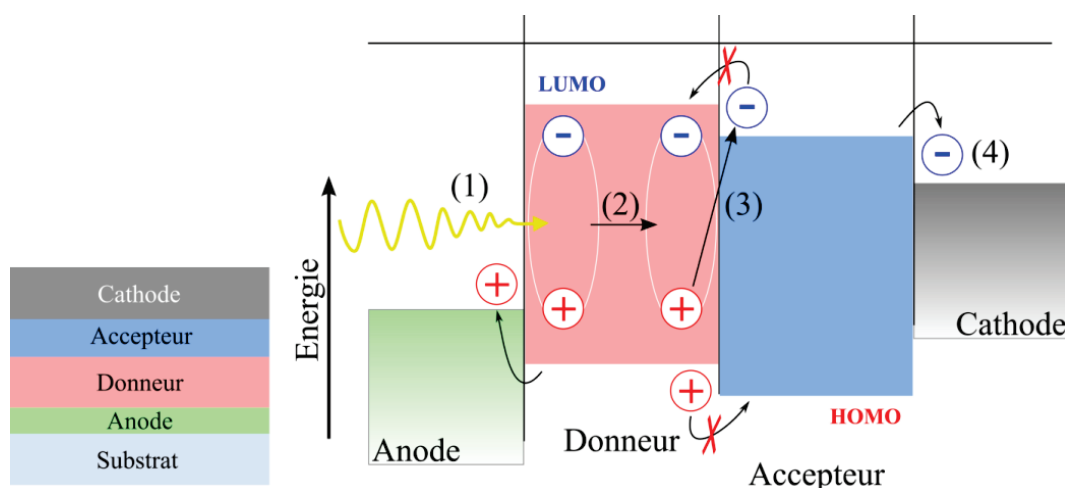
Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique est basé sur la conversion de la lumière incidente en porteurs de charges, à l'inverse du principe de fonctionnement d'une OLED.

L'origine de l'effet photovoltaïque se décompose en trois étapes de base :

- la génération des porteurs de charges dans les matériaux semi-conducteurs par absorption de photon :
- la séparation ultérieure des porteurs de charges :
- l'extraction des porteurs de charges du milieu photo-actif vers les contacts électriques.

Classiquement, dans les semi-conducteurs inorganiques, les paires électrons-trous générées par les photons sont des excitons faiblement liés, appelé excitons de Wannier-Mott. Les électrons et les trous sont ainsi séparés par une distance considérable dont l'énergie de liaison est de l'ordre de  $k_B T$  (soit 0,0256 eV à une température ambiante de 25°C). Par conséquent, la dissociation des porteurs de charges peut être réalisée par une homojonction de type P-N, c'est-à-dire la jonction entre deux zones dopées différemment d'un même matériau semi-conducteur empilées l'une sur l'autre.

Le concept de l'effet photovoltaïque est différent pour les semi-conducteurs organiques. La photo-absorption conduit à la génération d'excitons de Frenkel (c'est-à-dire une paire électron-trou localisée sur une molécule) présentant une plus grande énergie de liaison que l'exciton de Wannier-Mott (entre 0,3 et 0,7 eV). En raison de la grande énergie de liaison ( $E_B$ ) de ce type d'excitons, l'ionisation thermique devient peu probable (car  $E_B \gg k_B T$ ). Afin de dissocier les excitons avec succès, une OSC intègre généralement une hétérojonction non dopée de type donneur-accepteur. Ce type de jonction est formé par la mise en contact de deux matériaux semi-conducteurs différents.



**Figure I.8.** Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique. (1) Génération d'un exciton de Frenkel par photo-absorption. (2) Diffusion de l'exciton vers l'hétérojonction donneur-accepteur. (3) Séparation de l'exciton en porteurs de charges libres, suivie par (4) l'extraction aux contacts électriques.

La figure I.8, représentant le diagramme d'énergie, explique le fonctionnement idéal d'une hétérojonction. La photo-absorption conduit à la génération d'un exciton de Frenkel localisée sur une seule molécule (1). L'énergie absorbée est ensuite transmise à un électron du niveau HOMO vers une orbitale inoccupée de la même molécule dont le niveau énergétique est plus élevé (2). Puis l'exciton diffuse jusqu'à l'hétérojonction donneur-accepteur, où il est séparé en raison des différentes propriétés électroniques des matériaux (3). La dissociation de la paire électron-trou est activée par l'alignement des énergies des deux matériaux. Lorsque le décalage entre les niveaux HOMO et LUMO, respectivement du matériau donneur et du matériau accepteur, est de l'ordre de l'énergie de liaison de l'exciton, la dissociation devient énergétiquement favorable. L'électron est alors transféré à une molécule de l'accepteur alors que le trou reste bloqué sur une molécule du donneur. Après dissociation, les porteurs de charges libres sont transportés et extraits du semi-conducteur organique vers les électrodes (4).

L'efficacité des dispositifs OSCs est grandement limitée par certaines propriétés des semi-conducteurs organiques. Les excitons générés par l'absorption de lumière montrent une énergie de liaison de l'ordre de plusieurs centaines de milli-électronvolts qui produit une chute de tension inutilisable en terme de tension externe. Cette contrainte nécessite une recombinaison rapide des paires électrons-trous, ce qui limite fortement la longueur de diffusion des excitons à quelques nanomètres. Par conséquent, seuls les excitons générés à proximité de l'hétérojonction contribuent à la génération de porteurs de charges libres et donc au photocourant induit dans le dispositif.

Dans une simple OSC à deux couches, les excitons créés dans les premiers nanomètres de l'empilement organique sont inutilisables en raison de la recombinaison. L'élaboration d'un empilement de couches extrêmement minces ne représente pas la solution adéquate car une grande partie de la lumière ne serait alors pas absorbée. La solution alternative consiste à modifier la conception des OSCs afin de contrer la faible longueur de diffusion des excitons.

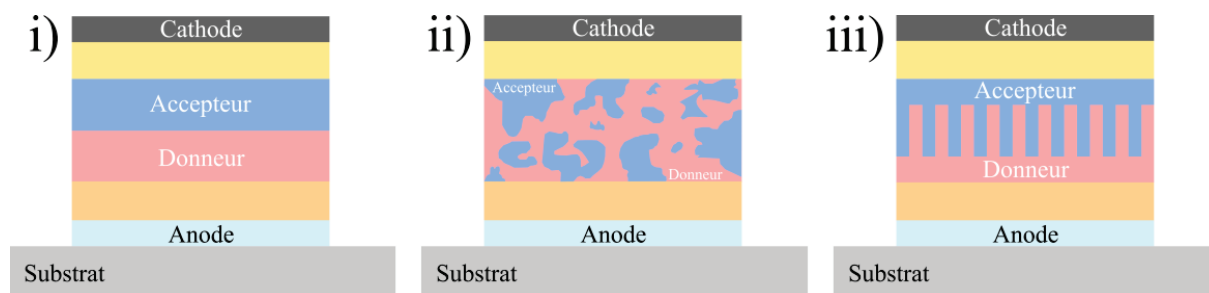


Figure I.9. Représentation d'une cellule solaire organique à hétérojonction volumique. i) schéma d'une hétérojonction planaire, ii) d'une hétérojonction bulk, iii) d'une hétérojonction organisée.

Afin de surmonter les limites de l'approche bicouche, il a été introduit la notion dite d'hétérojonction volumique (*bulk heterojunction*, **BHJ**) dans les années 1990 [11]. Le concept repose sur le mélange des matériaux donneurs et accepteurs tel que la distance à parcourir pour un exciton généré jusqu'à une interface entre le donneur et l'accepteur soit inférieure à leur longueur de diffusion (figure I.9).

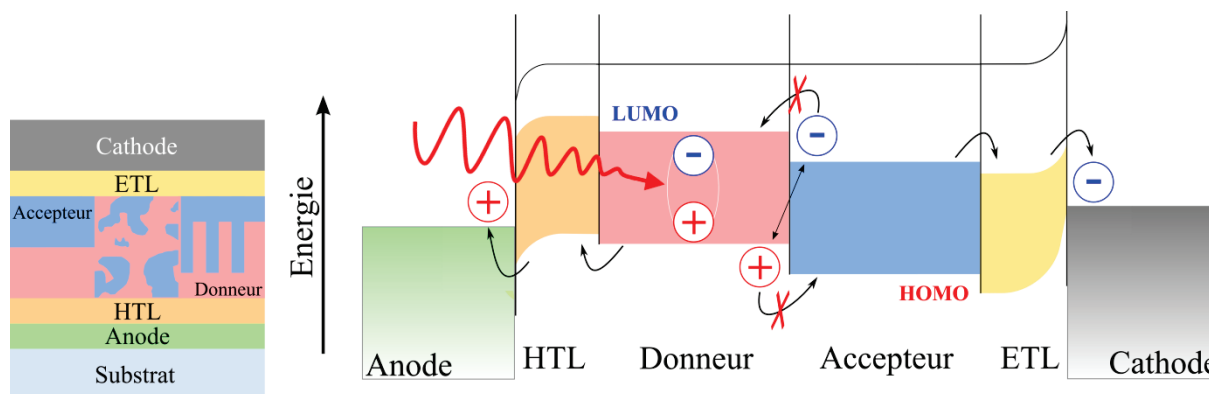


Figure I.10. Principe de fonctionnement d'une cellule solaire organique employant des couches de transport de charges (ETL et HTL), dopées.

Les OSCs à haute efficacité, appelées pin-OSCs [12], schématisées en figure I.10, sont composées de deux couches de transport de charges, ETL et HTL, respectivement pour les électrons et les trous, qui sont disposées autour des couches donneurs et accepteurs, et sont choisies avec de larges bandes interdites. De plus, pour éviter l'absorption parasite dans les couches de transport de charges, c'est-à-dire l'absorption de photons qui ne seraient pas convertis en porteurs de charges, les couches de transport doivent être transparentes à la lumière visible. En outre, les couches de transport étant épaisses, il est nécessaire de les doper moléculairement afin d'augmenter la conductivité des couches de plusieurs ordres de grandeur. Le dopage contribue ainsi à l'augmentation de l'efficacité du composant en réduisant les pertes ohmiques et en améliorant l'extraction des charges vers les électrodes.

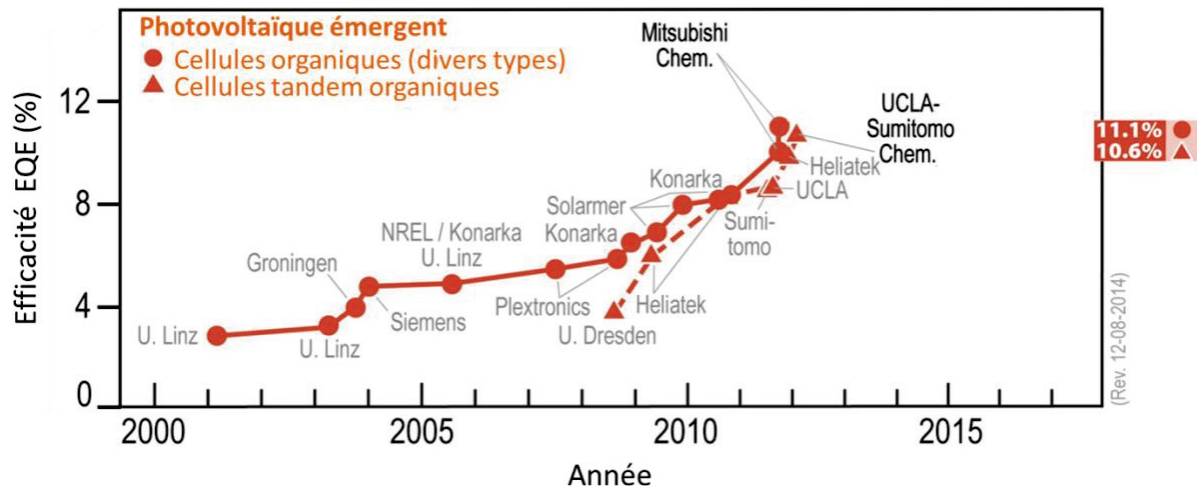


Figure I.11. Evolution de l'efficacité des dispositifs photovoltaïques organiques [13].

L'évolution des OSCs a conduit à l'amélioration significative des performances des dispositifs. Parmi les évolutions significatives, les technologies de cellules solaires ont connu une avancée marquante du rendement et de la durée de vie des dispositifs photovoltaïques organiques, comme l'illustre la figure I.11. Néanmoins, l'augmentation des performances des dispositifs photovoltaïques organiques reste bien inférieure aux niveaux d'efficacité atteints par les meilleurs composants photovoltaïques [13].

### I.1.2.c. Transistors à films minces organiques

Le transistor est le bloc de construction fondamental de la microélectronique moderne. Les transistors à base de semi-conducteurs organiques forment la couche active du dispositif, et sont appelés transistors à films minces organiques (O-TFTs) [14]. Les O-TFTs ont longtemps été limités par la faible mobilité électrique à l'intérieur des matériaux organiques. Aujourd'hui, les mobilités des matériaux organiques ont atteint un niveau équivalent à celles obtenues dans le silicium amorphe comme le montre la figure I.13. La levée de cette restriction permet de considérer les O-TFT comme une technologie prometteuse pour les applications sur de grandes surfaces.

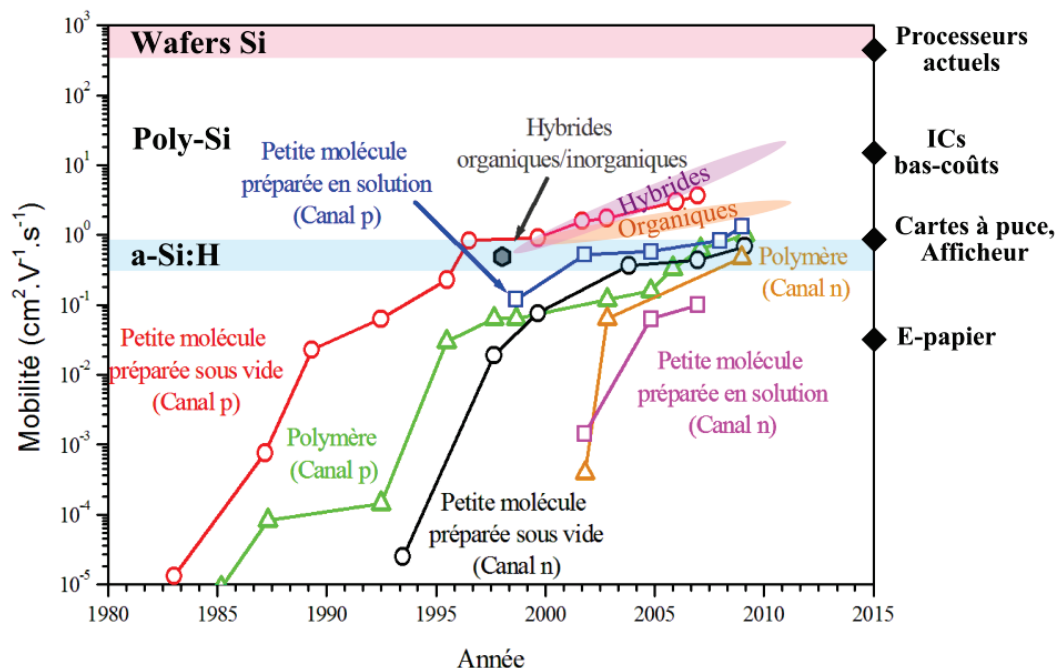


Figure I.12. Evolution de la mobilité à effet de champ des porteurs de charge (mesurée dans l'air ambiant) dans des transistors à canal p et à canal n à base de petites molécules et polymères semi-conducteurs [15].

La configuration de base d'une O-TFT est composée de deux électrodes métalliques supérieures, une source et un drain, et d'une électrode de grille. La grille est séparée de la couche semi-conductrice organique par une couche isolante. Plusieurs architectures existent pour réaliser des O-TFTs telles que représentées en figure I.14.

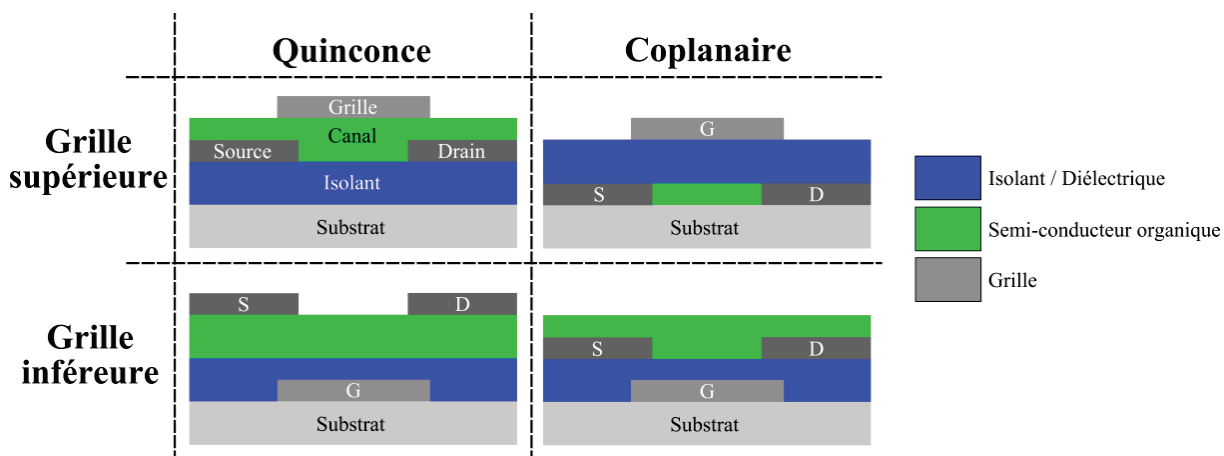


Figure I.13. Architectures des différentes configurations pour les O-TFTs.

Le principe de fonctionnement d'une O-TFT ne diffère pas de celui des transistors inorganiques. L'empilement de l'électrode de grille, de l'isolant et de la couche semi-conductrice organique forme ainsi une capacité. Si une tension est appliquée à la grille (avec une connexion à la masse par la source), les charges s'accumulent à l'interface semi-conducteur/isolant et la conductivité entre la source et le drain augmente dans le canal. En conséquence, la conductance entre la source et le drain peut être modulée par le potentiel de grille et la O-TFT se comporte comme un interrupteur.



### **I.1.3. Verrous technologiques actuels de l'électronique organique**

Depuis la preuve de concept, les progrès réalisés sur les matériaux organiques utilisés en électronique organique ont conduit à des performances compétitives par rapport aux technologies existantes. Néanmoins, un certain nombre de verrous technologiques persistent dont la dégradation des performances au cours du temps. Les deux problèmes majeurs à surmonter, le vieillissement et l'altération des propriétés des matériaux organiques, sont ainsi une des clés des futurs développements de l'électronique organique. En effet, les matériaux organiques sont généralement très sensibles aux éléments oxydants présents dans l'atmosphère ( $O_2$ ,  $H_2O$ ). Les oxydes métalliques et les électrodes métalliques, sont aussi fortement impactés en raison d'une sensibilité intrinsèque à la corrosion. De ce fait, l'encapsulation avec des matériaux hautement barrières aux gaz est une solution indispensable afin de préserver la durée de vie des composants [16]. L'intégration de ce type de protection nécessite d'évaluer et de caractériser des structures multicouches. L'analyse en profondeur de l'empilement des couches est fondamentale, d'une part pour évaluer l'efficacité des couches barrières et d'autre part pour caractériser la dégradation des matériaux lorsque les performances viennent à se détériorer.

Outre la préservation des couches organiques, les phénomènes de dégradation sont inhérents à l'utilisation de matériaux organiques. Le plus souvent ces phénomènes découlent du vieillissement de la matière. Le vieillissement est principalement dû à trois facteurs. Tout d'abord, il peut dériver de la sensibilité des matériaux aux éléments oxydants de l'atmosphère. Ensuite, il peut résulter du fonctionnement du dispositif au-delà de la stabilité de ses propriétés électriques ou optiques. Enfin, il peut survenir lors d'une exposition prolongée à une gamme spectrale inadéquate de rayonnements comme la lumière ultra-violette. L'identification et la compréhension des mécanismes opérants lors du vieillissement nécessitent alors des méthodes d'analyse extrêmement sensibles, tant sur le plan de la détection chimique, que sur celui de la résolution en profondeur.

De plus, certaines catégories de matériaux organiques forment des structures, comme les copolymères à blocs et les hétérojonctions volumiques, présentées précédemment dans la partie I.1.2. Cette particularité exige des techniques de caractérisation en profondeur capables de caractériser la distribution des différentes phases moléculaires ainsi que de leurs interfaces.

Par ailleurs, le développement de dispositifs organiques pose de nombreuses questions liées aux procédés de fabrication des couches et des composants organiques. Par exemple, la préparation des matériaux organiques nécessite de nouvelles techniques qui sont souvent incompatibles avec l'industrie de la microélectronique classique. Un soutien à la fiabilisation des procédés de fabrication est donc impératif. De même, l'intégration de dopants ou l'assemblage de matériaux organiques requiert l'assistance de méthodes d'analyse performantes.



## **Conclusion**

Le développement de l'électronique organique est essentiellement restreint en raison de deux obstacles majeurs, d'une part la détérioration des propriétés de ces matériaux et d'autre part la maturité et la fiabilité des procédés appliqués. Par conséquent, les techniques de caractérisation doivent permettre l'analyse en profondeur de tous types de matériaux avec des résolutions en profondeur dans la gamme des dimensions des composants de l'électronique organique (de l'ordre du nanomètre au micromètre). Elles doivent également fournir la composition des matériaux ainsi que permettre l'identification des changements chimiques.

Pour répondre à l'ensemble des préoccupations de l'électronique organique, les méthodes de caractérisation qui seront employées doivent être extrêmement performantes à différents niveaux. Un état de l'art de différentes techniques de caractérisation est donc nécessaire pour évaluer leur pertinence pour le domaine de l'organique. C'est l'objet de la section suivante.

## I.2. Etat de l'art de la caractérisation dans le domaine de l'organique

L'électronique organique requiert des techniques de caractérisation sensibles à l'analyse de couches extrêmement minces, qui sont parfois insérées sous une série de couches épaisses. Idéalement, elles doivent être capables de fournir des informations chimiques très fines sur la composition des couches et des interfaces, tout en conservant des résolutions en profondeur appropriées. La comparaison de différentes méthodes d'analyse est une étape indispensable pour établir les opportunités de caractérisation pour les matériaux organiques. Cet aperçu permettra de discuter de la pertinence de la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol et donc d'établir le potentiel de la technique à répondre aux besoins de caractérisation de l'électronique organique.

### I.2.1. Etat des techniques de caractérisation pour l'analyse de matériaux organiques

Dans le contexte des verrous analytiques de l'électronique organique, l'analyse de la composition chimique apparaît comme essentielle à la compréhension de nombreux phénomènes telle que la dégradation des matériaux et le contrôle des procédés de fabrication et de dépôt. Le profil en profondeur semble être un outil précieux pour les investigations sur les empilements de couches. La cartographie de surfaces a elle-aussi un rôle notable pour étudier certains effets morphologiques, comme la formation de phases ou la croissance de défauts de surface. Par conséquent, il est impératif de présenter les principales méthodes analytiques identifiées pour l'étude de matériaux organiques, afin d'établir leurs performances et de préciser les points forts et les limites des techniques analytiques.

#### I.2.1.a. Méthodes d'analyse par spectroscopie chimique

L'information chimique est principalement générée par l'interaction de rayonnements/particules avec la matière (figure I.14).

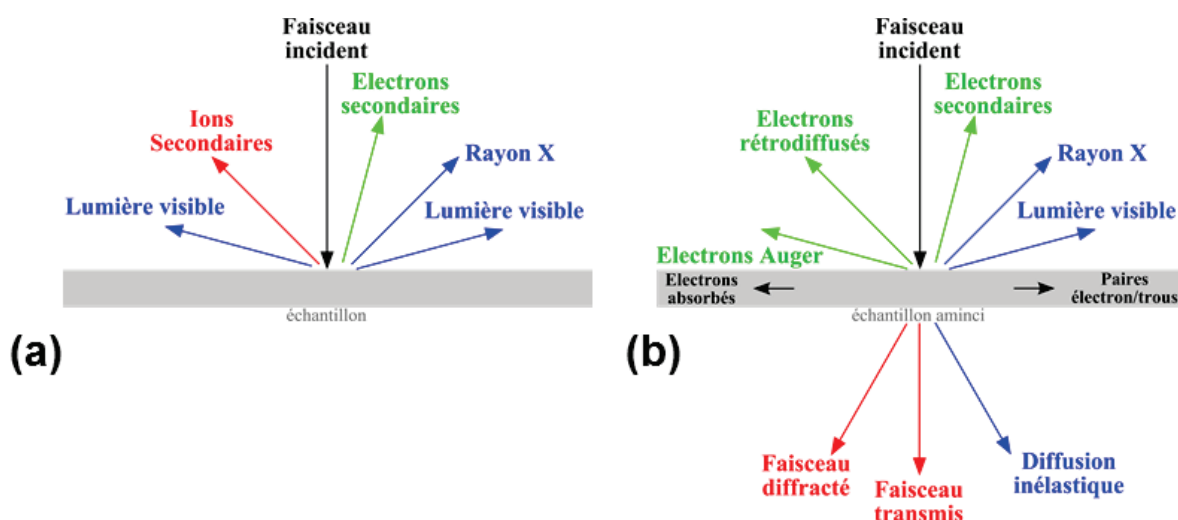


Figure I.14. Schéma de l'interaction rayonnements/particules avec la matière. Exemple des principaux signaux détectés, (a) pour tout type d'échantillons et (b) lorsque l'échantillon est aminci.

Les méthodes d'analyse spectroscopique produisent ainsi deux types d'information chimique, soit une information purement élémentaire, soit une information élémentaire et moléculaire. Les principales techniques, envisagées dans le cadre de la caractérisation des matériaux de l'électronique organique, sont présentées à la suite ainsi que leur comparaison argumentée. Les techniques les plus répandues sont :

- La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX – Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) [17] est une méthode analytique qui peut être couplée avec plusieurs instruments, dont le microscope électronique par balayage (SEM – Scanning Electron Microscope) et le microscope électronique en transmission (TEM – Transmission Electron Microscope) (voir I.2.1.b). Le bombardement d'une surface par des électrons produit des rayons X caractéristiques des éléments présents suite à leur ionisation. L'analyse EDX sert à déterminer la composition élémentaire des zones d'intérêt ou à faire une cartographie des éléments issus de la zone sondée.

Cette méthode d'analyse permet une caractérisation rapide de la composition de surface, bien que la profondeur de sonde soit comprise entre 0,5 et 3  $\mu\text{m}$ . Elle a néanmoins l'avantage de pouvoir être couplée à un microscope électronique. Cependant, la qualité de l'analyse est liée à l'état de la surface sondée (la planéité, le polissage et l'homogénéité de l'échantillon) et elle ne bénéficie pas d'une bonne résolution latérale ( $\geq 0,3 \mu\text{m}$ ) en comparaison des microscopes électroniques ( $< 0,5 \text{ nm}$ ). Elle est aussi très peu sensible aux éléments de faible numéro atomique. De plus, l'emploi de canon d'électrons peut induire des effets comme la réticulation de la matière organique et l'endommagement chimique de la matière. De plus, cette technique d'analyse ne permet pas d'obtenir de profil en profondeur.

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy) [18] est une méthode qui permet de sonder les matériaux organiques en obtenant le spectre d'absorption ou d'émission d'un échantillon. La spectroscopie FTIR mesure l'absorption du rayonnement incident en fonction de la longueur d'ondes et renseigne sur les vibrations moléculaires de l'échantillon afin de déterminer les groupements moléculaires présents dans le volume inspecté (0,1-2,5  $\mu\text{m}$ ).

Cette méthode d'analyse est capable d'identifier des groupes fonctionnels organiques. Néanmoins, elle est inadaptée à l'étude des structures de très faibles dimensions car la profondeur de sonde est de l'ordre du micron et que la taille du spot est d'environ 15  $\mu\text{m}$ . De plus, la technique ne permet pas de profiler en profondeur un échantillon.

- La spectroscopie Raman (Raman) [19] permet de déterminer la structure chimique et d'identifier la composition chimique d'un échantillon en mesurant les vibrations moléculaires, de manière similaire à l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Toutefois, la méthode utilisée par l'analyse Raman produit une meilleure résolution latérale ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) et une analyse d'échantillons plus petits. L'analyse Raman peut ainsi être employée pour cartographier une zone d'intérêt.

Cette méthode d'analyse a des capacités et des limites similaires à l'analyse FTIR. Dans certains cas, la fluorescence de l'échantillon (beaucoup plus intense que le signal de la diffusion Raman) peut fortement parasiter l'analyse Raman. A l'instar du FTIR, la technique Raman ne permet pas d'obtenir de profil en profondeur.

Certaines techniques de caractérisation ont une profondeur d'information limitée à l'extrême surface (quelques nm au maximum) et il devient alors intéressant de les combiner avec l'utilisation de faisceaux ioniques pour la pulvérisation de la matière. Néanmoins, il existe un défaut à cette approche, celle-ci entraînant en effet la destruction de l'échantillon lors de la caractérisation. Il est donc nécessaire d'établir l'apport d'une analyse en profondeur au regard de la destruction de l'échantillon. Ces techniques sont :

– La spectroscopie des électrons Auger (AES – Auger electron spectroscopy) [20] est une méthode analytique sensible à l'extrême surface. L'utilisation d'un faisceau électronique à haute énergie (5-25 keV) comme source d'excitation produit l'émission d'électrons « Auger » suite à l'ionisation des éléments présents. Les énergies cinétiques des électrons Auger émis sont caractéristiques de ces éléments. La profondeur d'information est limitée aux dix premiers nanomètres de l'échantillon car les électrons émis à une profondeur plus importante ne pourront sortir de l'échantillon sans perdre d'énergie. Le faisceau électronique peut balayer une zone de taille variable, ou être directement centré sur une région d'intérêt. La capacité de focalisation du faisceau d'électrons rend cet outil extrêmement utile pour l'analyse de zones très petites. L'analyse AES permet d'obtenir une information élémentaire ainsi que des informations sur les environnements chimiques des éléments. De plus, comme indiqué ci-dessus, combinée avec des sources ioniques de pulvérisation, l'analyse Auger permet d'obtenir un profil en profondeur des différentes informations obtenues.

Cette méthode d'analyse bénéficie d'une excellente sensibilité à la surface (5 à 10 nm de profondeur d'information) et d'une bonne résolution en profondeur pour le mode d'analyse en profondeur. A l'inverse, elle est fortement limitée par une sensibilité de détection médiocre (0,1 – 1 %) et requiert des standards pour obtenir la meilleure quantification. De plus les éléments H et He ne sont pas détectables du fait qu'ils ne produisent pas d'électrons Auger. L'utilisation d'un faisceau d'électrons limite fortement l'analyse d'échantillons isolants. L'instrumentation de l'analyse AES rend indispensable de travailler dans des conditions d'ultra vide (UHV<sup>2</sup> – Ultra high vacuum) soit  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  mbar.

– La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (XPS – X-ray photoelectron spectroscopy) [20] sert à déterminer la composition chimique de la surface d'un échantillon sur une profondeur variant de 1 à 10 nm. L'irradiation d'un échantillon par des rayons X provoque l'ionisation des atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique des photoélectrons produits est ensuite mesurée. Le spectre en énergie cinétique est ensuite

---

<sup>2</sup> UHV : Ultra High Vacuum signifie Ultra vide, soit  $10^{-7}$  -  $10^{-12}$  mbar.

transformé en un spectre en fonction de l'énergie de liaison. Ce spectre présente des pics qui sont caractéristiques de la nature de l'atome et de l'environnement chimique (comme le degré d'oxydation ou les liaisons chimiques). De manière similaire à l'AES, tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium, sont détectables (probabilité d'ionisation trop faible). La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont ensuite obtenus par traitement des données. L'analyse semi-quantitative peut également être extraite à partir des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics comme pour l'analyse AES.

Cette méthode d'analyse est une technique précieuse pour l'identification de l'état chimique et la semi-quantification de différents états chimiques, ainsi que pour établir la concentration en profondeur d'un échantillon (profil en profondeur). Comme l'analyse AES, le principal inconvénient de l'analyse XPS est un seuil de détection moyen à 0,1 at% et une zone d'analyse contraignante pour des études localisées (plus petites zones d'analyse à environ 10  $\mu\text{m}$  de diamètre). L'analyse d'échantillons isolants est possible grâce à un système de deux canons dédiés à la compensation de charges, un canon d'électrons (pour compenser les charges positives) et un canon d'ions argon (pour compenser les charges négatives) à des potentiels inférieurs à 10 V. L'analyse XPS permet une meilleure caractérisation des éléments et des déplacements chimiques par rapport à l'analyse AES qui est davantage adaptée à l'imagerie et aux profils en profondeur. L'instrumentation de l'analyse XPS fonctionne également dans des conditions d'ultra vide (UHV – Ultra high vacuum) soit  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  Pa.

– La spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS dynamique – Secondary Ion Mass Spectrometry) [21] permet d'obtenir le profil en profondeur des éléments constitutifs d'un échantillon. Il est aussi possible de détecter de très faibles concentrations de dopants et d'impuretés. L'échantillon est pulvérisé avec un faisceau d'ions primaires ( $\text{O}_2^+$  ou  $\text{Cs}^+$  habituellement). Les ions « secondaires », formés au cours du bombardement, sont extraits et analysés avec un spectromètre de masse (généralement, les spectromètres sont de type quadripolaire ou à secteur magnétique / double secteur). Les ions secondaires peuvent couvrir des niveaux de concentration allant du niveau de matrice et descendant jusqu'aux niveaux de traces (limite de détections de  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  % atomique).

Cette méthode d'analyse possède une excellente sensibilité de détection pour les dopants et les impuretés. Le couplage de l'excellente limite de détection de  $10^{-9}$  à  $10^{-7}$  % atomique et de la très bonne résolution en profondeur de l'analyse SIMS,  $< 1$  nm, permet d'obtenir des profils en profondeur de haute qualité. Cependant, la technique a certaines contraintes comme une information limitée à la composition élémentaire et isotopique, des effets de matrice spécifiques à l'échantillon qui limitent la quantification des analyses SIMS et l'obligation de connaître les éléments sondés. Dans une configuration particulière, l'analyse SIMS peut être dédiée à l'imagerie, les performances d'un SIMS sont conservées. Cependant, la résolution latérale est d'environ 50 nm pour le mode imagerie contre  $>2-3$   $\mu\text{m}$  pour un mode profil en profondeur. L'instrument SIMS fonctionne dans des conditions d'ultra vide (UHV – Ultra high vacuum) soit  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  mbar.

– La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) [22] utilise un faisceau d'ions primaires pulsé pour désorber et ioniser les espèces présentes à la surface de l'échantillon. Les ions résultant dits « secondaires » sont ensuite accélérés dans un spectromètre de masse à temps de vol, dans lequel ils sont analysés en masse par mesure de leur temps de vol à partir de la surface de l'échantillon vers le détecteur. Il existe ainsi trois différents modes d'analyse : (1) les spectres de masse permettant de déterminer les espèces élémentaires et moléculaires présents en extrême-surface (profondeur d'information limitée à quelques monocouches au maximum); (2) l'imagerie permettant de visualiser la distribution de ces espèces en surface; (3) les profils de profondeur permettant de déterminer la distribution de ces différentes espèces chimiques en fonction de la profondeur depuis l'extrême-surface.

Les images sont générées par un balayage d'un faisceau finement focalisé sur la surface de l'échantillon. En raison de la détection parallèle d'un ToF-SIMS, la totalité du spectre de masse est acquise à partir de chaque pixel dans l'image. Le spectre de masse et les images d'ions secondaires sont alors utilisés pour déterminer la composition et la distribution des constituants de la surface de l'échantillon.

Cette méthode d'analyse permet de détecter l'ensemble du spectre de masse et de sonder l'extrême surface. L'analyse ToF-SIMS est comparable à l'analyse SIMS en terme de performance, bien que moins sensible par rapport à l'analyse SIMS (ppm pour le ToF-SIMS et ppb pour le SIMS) mais avec l'avantage d'une information moléculaire. Cependant, la technique admet certaines limites, comme l'endommagement des surfaces analysées au cours du profil en profondeur. De plus, des effets de matrice entravent la quantification des analyses ToF-SIMS. Tous les types d'échantillons peuvent être analysés par ToF-SIMS, même les isolants grâce à un canon d'électrons qui compense les charges générées par le bombardement ionique. Comme l'analyse SIMS, l'instrument ToF-SIMS fonctionne sous ultra vide (UHV). La technique ToF-SIMS est décrite en détail en I.3.

#### ***1.2.1.b. Méthodes d'analyse par microscopie et autres informations non chimiques***

Par opposition aux méthodes d'analyse spectroscopique, certaines techniques sont des méthodes d'analyse microscopique. Il est possible de distinguer les techniques d'analyse microscopique en deux catégories, d'une part les microscopes à interaction rayonnement-matière et d'autre part, les microscopes basés sur l'interaction mécanique.

– La microscopie électronique à balayage (SEM - Scanning Electron Microscopy) [23] est une des méthodes d'analyse la plus couramment employée en raison des images à haute résolution ( $>1\text{nm}$ ) qu'elle peut rapidement fournir. La technique SEM utilise un faisceau d'électrons fin émis par un canon à électrons (0,35-30 keV). Lors de l'interaction du faisceau d'électrons avec un échantillon, différentes interactions peuvent se produire et mènent à différents signaux exploitables. L'interaction entre les électrons et l'échantillon peut notamment provoquer l'ionisation des éléments puis l'émission d'électrons secondaires. Leur particularité est d'être de très faible énergie cinétique (typiquement  $< 50\text{ eV}$ ). Ils sont détectés



puis amplifiés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon lors du balayage du faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief. Contrairement aux méthodes d'analyse chimique, dans le cas de l'analyse SEM les échantillons isolants sont métallisés de façon à supprimer d'éventuels problèmes de charges en surface.

L'analyse SEM permet d'acquérir des images de haute résolution et aussi d'accéder à de multiples informations résultantes de l'interaction du faisceau avec la matière. Néanmoins, l'exposition au faisceau d'électrons peut nuire à l'analyse de matériaux organiques en produisant de l'endommagement et des changements comme la réticulation des polymères.

– La microscopie électronique en transmission (TEM – Transmission Electron Microscopy) [23] est une méthode d'analyse qui permet de caractériser à l'échelle atomique des structures, compositions chimiques et propriétés optiques, électriques et magnétiques d'un échantillon solide. Comme l'analyse SEM, elle est basée sur le bombardement par un faisceau d'électrons extrêmement fin. Cependant, afin que les électrons traversent l'échantillon, il est nécessaire d'usiner la section à étudier pour l'amincir et obtenir une lame de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. L'analyse TEM produit des faisceaux transmis et diffractés qui mènent à des contrastes structuraux dénommés respectivement champs clairs et champs sombres. Les électrons incidents, franchissant la lame et ayant subi des diffusions inélastiques, peuvent être aussi étudiés en fonction de leurs pertes d'énergie pour accéder à des informations chimiques.

Cette méthode d'analyse permet la mise en œuvre d'un large éventail de techniques qui résultent des phénomènes produits par l'interaction du faisceau d'électrons avec la matière. Les performances de l'analyse structurale n'ont pas d'équivalent et le couplage du TEM à d'autres informations rend cette méthode précieuse pour la caractérisation des échantillons. Cependant, tout comme l'analyse SEM, certains matériaux, comme les organiques, manquent de stabilité sous le faisceau d'électrons (voir analyse SEM). De plus, elle nécessite une préparation importante et qui peut s'avérer souvent bloquante pour l'étude des matériaux organiques. Néanmoins, la résolution latérale ( $<0,2$  nm) est meilleure que pour le SEM car le faisceau d'électrons est fortement accéléré (80-300 keV). De plus l'analyse TEM étant en transmission, il n'y a pas de limite à la profondeur de sonde.

Outre les techniques de microscopies électroniques, il existe des méthodes d'analyse microscopique basées sur les forces d'interaction.

– La microscopie à force atomique (AFM – Atomic Force Microscopy) [24] est une méthode d'analyse qui permet de visualiser la topographie de surfaces avec une résolution proche de la résolution atomique. L'AFM est basée sur le balayage de la surface d'un échantillon grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions de l'espace grâce à un tube piézoélectrique. La technique exploite l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes de l'apex de la pointe et les atomes

de la surface d'un échantillon. L'analyse des flexions du micro-levier permet de déterminer l'exact parcours de la pointe ainsi que les forces d'interactions intervenant avec l'échantillon. De plus, différents modes (contact, tapping,...) sont ainsi accessibles et permettent d'obtenir des informations sur la topographie, mais aussi sur les propriétés électriques et magnétiques (C-AFM, SSRM, KFM ...) ou encore sur les propriétés mécaniques (Peak force QNM, Force volume ...) des échantillons.

Cette méthode d'analyse permet d'obtenir une image à très haute résolution de la topographie de surface d'un échantillon. Elle peut néanmoins endommager les échantillons organiques et être inadaptée pour distinguer des matériaux organiques qui ont des propriétés mécaniques proches.

De nombreuses techniques de caractérisation sont utilisées pour l'analyse de matériaux organiques. Néanmoins, les besoins analytiques spécifiques au cas des matériaux organiques de l'électronique organique nécessitent des techniques très précises et demandent de hautes performances. En s'appuyant sur le récapitulatif des diverses techniques décrites dans ce paragraphe et résumées dans les tableaux I.2–I.4, la technique ToF-SIMS est particulièrement bien adaptée, comme discuté dans la section suivante.



### I.2.2. Résumé des techniques expérimentales

**Tableau I.2. Résumé des techniques expérimentales : spécifications, performances des techniques d'analyse spectroscopique**

Technique analytique	EDS	FTIR	Raman	AES	XPS	ToF-SIMS
Signal incident	$e^-$	$h\nu$ (IR)	$h\nu$ (laser UV/visible/IR)	$e^-$ (5-25 keV)	$h\nu$ (rayons X)	$ion^{+/-}$ (0,25-30 keV)
Signal détecté	$h\nu$ (rayons X)	$h\nu$ (absorption IR)	$h\nu$ (visible)	$e^-$ Auger	$e^-$ photoélectron/ Auger	$ion^{+/-}$ secondaire
Éléments détectés	$\geq Be$	Groupe moléculaire	Information sur les liaisons chimiques et moléculaires	Li-U	Li-U	Tous les éléments, isotopes et molécules
Limite de détection	0,1–1% at	0,1–1% wt <sup>(3)</sup>	$\geq 1\%$ wt	0,1–1% at	0,1–1% at	$10^{-8}$ – $10^{-6}\%$ at
Profondeur de sonde	0,5–3 $\mu m$	1 $\mu m$	0,1–1 $\mu m$	5 nm	1–10 nm	< 1 nm
Résolution spectroscopique	$\Delta E = 130$ eV	0,1 $cm^{-1}$	0,1 $cm^{-1}$	$\Delta E/E = 0,5\%$	$\Delta E = 0,5$ eV	$m/\Delta m \approx 10000$
Résolution latérale	$\geq 0,3$ $\mu m$	-	$\geq 1$ $\mu m$	50 nm	10 $\mu m$	100 nm

**Tableau I.3. Résumé des techniques expérimentales : spécifications, performances des techniques d'analyse spectroscopique pour le profil en profondeur**

Technique analytique	AES	XPS	SIMS	ToF-SIMS
Signal incident	$e^-$ (5-25 keV)	$h\nu$ (rayons X)	$ion^{+/-}$ (0,15-10 keV)	$ion^{+/-}$ (0,25-30 keV)
Signal détecté	$e^-$ Auger	$e^-$ photoélectron/Auger	$ion^{+/-}$ secondaire	$ion^{+/-}$ secondaire
Éléments détectés	Li-U	Li-U	Tous les éléments, isotopes et molécules	Tous les éléments, isotopes et molécules
Limite de détection	0,1–1 % at	0,1–1 % at	$10^{-9}$ – $10^{-7}\%$ at	$10^{-8}$ – $10^{-6}\%$ at
Résolution spectroscopique	$\Delta E/E = 0,5\%$	$\Delta E = 0,5$ eV	$m/\Delta m \approx 10000$	$m/\Delta m \approx 10000$
Résolution en profondeur	2–20 nm	2–20 nm	$\approx 0,5$ nm	$\leq 1$ nm
Résolution latérale	$\geq 0,3$ $\mu m$	10 $\mu m$	50 nm	100 nm

<sup>3</sup> % wt correspond à la fraction massique d'un composant.

**Tableau I.4. Résumé des techniques expérimentales : spécifications, performances des techniques d'analyse d'imagerie**

Technique analytique	SEM	TEM	AFM	ToF-SIMS
Signal incident	e <sup>-</sup> (0,35-30 keV)	e <sup>-</sup> (80-300 keV)	-	ion <sup>+/-</sup> (0,25-30 keV)
Signal détecté	e <sup>-</sup> (diffusé, secondaire ...)/ Rayon X	e <sup>-</sup> (transmis, diffusé, secondaire ...)/ Rayon X	Topographie, information électrique, adhésion ...	ion <sup>+/-</sup> secondaire
Résolution en profondeur	-	-	0,01 nm	≤ 1 nm
Résolution latérale	1–5 nm	< 0,2 nm	0,1–5 nm	100

### **I.2.3. Pertinence de l'analyse ToF-SIMS pour caractériser les matériaux organiques de l'électronique organique**

Depuis son invention, la technique ToF-SIMS a démontré un potentiel important pour l'analyse de surface des matériaux de toute nature. En effet, l'utilisation d'une source d'ions primaires pulsée permet d'obtenir une information chimique sur l'extrême surface de l'échantillon (limitée aux premières monocouches, soit < 1 nm). En comparaison, les techniques XPS et AES ont une information qui provient d'une profondeur de 1 à 10 nm. De plus, leur sensibilité se limite à une gamme de 0,1 à 1 % atomique alors que la sensibilité est de l'ordre de 10<sup>-6</sup> % atomique pour l'analyse ToF-SIMS. Les spectres de masse obtenus en ToF-SIMS permettent d'établir une signature spécifique à un matériau via de nombreuses signatures élémentaires et moléculaires. Dans le cas des matériaux organiques, il est en particulier possible d'obtenir une empreinte digitale (« fingerprint ») spécifique de leurs structures chimiques.

Le couplage de l'analyse avec un canon d'abrasion permet d'étudier des systèmes multicouches. Pour l'analyse AES ou XPS, ce canon est généralement une source d'ions Ar<sup>+</sup> dont la résolution en profondeur peut atteindre, dans les meilleures conditions, 2 nm. Concernant la technique ToF-SIMS, les canons d'abrasion employés sont hérités de la technique SIMS et ont des résolutions en profondeur sans équivalent, inférieures aux nanomètres. L'utilisation de ces canons d'abrasion pour l'analyse en profondeur de matériaux organiques a montré de hautes performances (voir I.3.3).

Sur le plan de l'imagerie, le ToF-SIMS ne fait pas partie des techniques caractérisées par les meilleures résolutions latérales (100 nm, voir tableau I.4). Néanmoins, l'imagerie ionique ToF-SIMS profite de ses performances spectroscopiques (ions moléculaires) pour fournir une cartographie chimique moléculaire. L'association de cette imagerie ionique avec un canon d'abrasion rend aussi possible l'acquisition tridimensionnelle d'image. Elle possède aussi

l'avantage de ne pas exiger de préparation. L'analyse TEM nécessite la réalisation de fines lames, ce qui, dans le cas de matériaux organiques, peut être critique quand ils sont déposés sur un substrat inorganique [25]. Par ailleurs, l'analyse SEM peut, elle aussi, être délicate car dans certains cas, le contraste des électrons secondaires entre deux matériaux organiques peut être insuffisant et rend impossible la détection de structures présentes en surface de l'échantillon. Néanmoins des solutions existent pour contraster l'émission des électrons secondaires comme le tétra oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_4$ ) [26].

Au vu des besoins analytiques exigés pour l'analyse des matériaux organiques intégrés dans les dispositifs d'électronique organique, la technique ToF-SIMS offre un large éventail de possibilités. Elle s'inscrit comme le meilleur compromis pour l'analyse de surface et en profondeur de matériaux organiques. De plus, les performances atteintes pour la cartographie 2-D sont suffisantes pour la plupart des problématiques de l'électronique organique.

### **I.3. Spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol**

Afin d'appréhender tous les aspects de l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques pour l'électronique organique, une présentation détaillée de la technique sera tout d'abord proposée. Après un bref historique du ToF-SIMS et de son principe, l'interaction ions-matière et les processus d'ionisation seront décrits. Ensuite, les progrès et défis de la technique ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques impliqués dans les applications en développement en électronique organique seront détaillés. Il sera notamment discuté de l'état de l'art de la technique ToF-SIMS pour les matériaux organiques et des évolutions récentes en ToF-SIMS vers des sources d'ions polyatomiques.

#### **I.3.1. Historique**

Dans ce paragraphe, nous ferons l'historique de la technique SIMS puis en particulier de la technique ToF-SIMS, ce qui mènera à décrire les caractéristiques des équipements sur lesquels les expériences seront menées.

Du point de vue historique, les découvertes essentielles sont dues au physicien britannique J.J. Thomson qui a déterminé en 1887 le rapport  $e/m$  de l'électron et a observé en 1910 la libération d'ions positifs et d'atomes (neutres) induit par le bombardement ionique à la surface d'un solide [27]. Plus tard, ces observations ont été utilisées par Arnot et Milligan [28] qui ont étudié les rendements et la distribution d'énergie des ions induits par l'impact d'un faisceau d'ions sur une surface.

Parallèlement, un autre moyen de focalisation d'ions a été développé en 1919 par Aston dans le premier spectrographe de masse [29]. Ce spectrographe de masse contenait une séparation des champs électriques et magnétiques et fut utilisé pour la détection d'ions grâce à une plaque photo sensible aux ions.

Une avancée technologique dans le pompage à vide, dans les années 1940, a permis l'expérimentation sur les premiers instruments SIMS proches des configurations modernes de SIMS tels que celui mis au point en 1949 par deux physiciens de l'Université de Vienne en Autriche, Herzog et Viehböck [30].

Plusieurs équipes ont ensuite participé à l'amélioration du concept et produit des instruments adaptés pour des applications d'analyse.

Un premier prototype commercial a été construit en 1967 par Herzog grâce à un programme financé par la NASA [31]. Le but principal de l'instrument était de permettre l'examen de la matière minérale des missions spatiales en effectuant des analyses de la composition élémentaires et isotopiques. Toutefois, les possibilités de l'instrument pour le profil des échantillons de films minces semi-conducteurs issus de l'industrie de la microélectronique (en croissance exponentielle à l'époque) ont révélé très rapidement un intérêt majeur [32]. Ce dernier est devenu l'un des domaines les plus importants dans les applications SIMS en raison de l'évolution de la demande (en parallèle à la croissance de l'industrie des semi-conducteurs) et de l'offre (en parallèle avec les développements instrumentaux).

Un second instrument a ensuite été développé pour la thèse de G. Slodzian à l'Université de Paris-Sud (à Orsay) par R. Castaing [33]. Ces équipements ont été basés sur un spectromètre de masse à secteur magnétique double focalisation de champs (électrique et magnétique) et ont utilisé une source d'ions primaires à impact électronique (argon).

Dans les années 1970, K. Wittmack et C. Magee ont développé des instruments avec des analyseurs en masse quadripolaires [34, 35]. A la même époque, A. Benninghoven introduit la méthode du SIMS statique, qui utilise une densité d'ions primaires si suffisamment faible pour que seule une fraction limitée (environ 1%) de la première couche soit impactée, limitant ainsi l'analyse à l'extrême surface [36]. Les instruments du type source d'ions primaires pulsés et les spectromètres de masse à temps de vol (dénommés ToF-SIMS) ont été développés pour ce faire, tant en Allemagne à l'Université de Münster par Benninghoven, Niehus et Steffens, qu'aux USA (Charles Evans & Associates, Physical Electronics).

Les développements au fil des années ont mis l'accent essentiellement sur l'utilisation en ToF-SIMS de nouvelles sources d'ions comme le césium ( $\text{Cs}^+$ ) [37] et l'oxygène ( $\text{O}_2^+$ ), mais aussi plus récemment des sources polyatomiques, comme les sources à métal liquide, en particulier bismuth ( $\text{Bi}^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Bi}_3^{++}$ ) [38], fullerène ( $\text{C}_{60}^{++}$ ) [39] or ( $\text{Au}^+$ ,  $\text{Au}_3^+$ ), et depuis quelques années, les clusters d'argon ( $\text{Ar}_{200}^+$ ,  $\text{Ar}_{2500}^+$ ,  $\text{Ar}_{20000}^+$ , ...) [40].

### I.3.2. Éléments théoriques du ToF-SIMS et modes d'acquisition des données

#### I.3.2.a. *Principe de base du ToF-SIMS et modes d'acquisition des données*

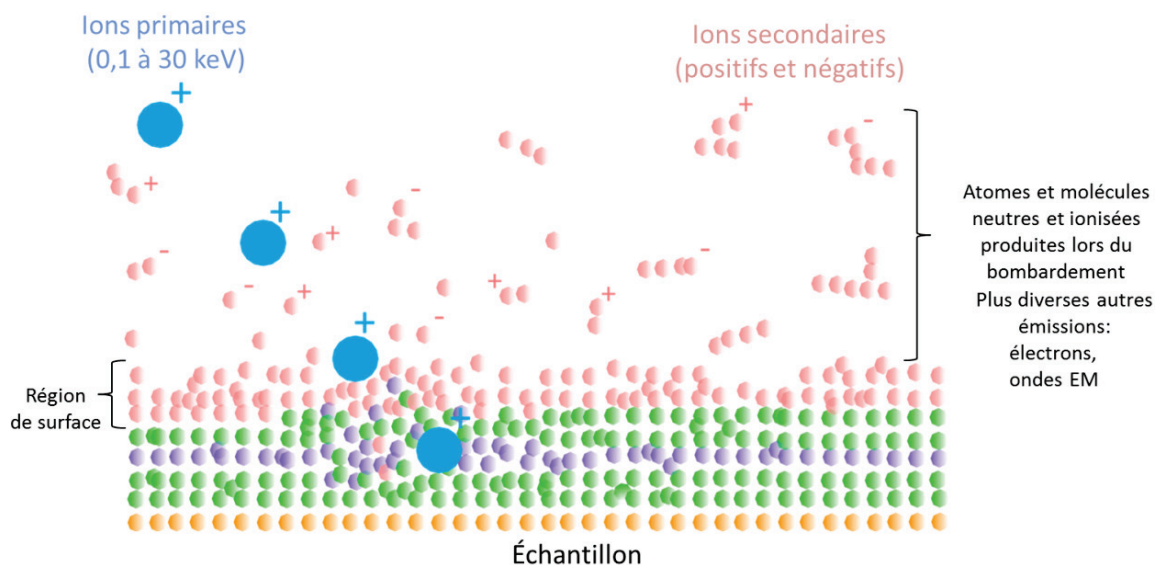


Figure I.15. Schéma de principe des processus SIMS lors du bombardement d'un faisceau d'ions primaires incidents. L'impact produit diverses émissions dont notamment des atomes et molécules neutres et ionisés.

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol ToF-SIMS (pour Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) est une technique de caractérisation physico-chimique localement destructive (taille de cratère de quelques centaines de microns de côté). Le processus d'émission des ions secondaires est représenté en figure I.15. Lorsqu'un faisceau incident d'ions primaires, dans le domaine d'énergie de 0,1 à 30 keV, est utilisé pour bombarder un solide, l'énergie et la quantité de mouvement des ions primaires sont transférées aux atomes du solide par un processus de collisions. Une cascade de collisions se produit entre les atomes dans le solide comme le montre la figure I.15 ; certaines collisions rétrodiffusent vers la surface et occasionnent l'émission d'atomes et d'agrégats d'atomes (ou molécules pour les matériaux organiques), dont certains sont ionisés durant leur émission (environ 1% des particules émises). Le principe du ToF-SIMS repose essentiellement sur l'utilisation d'une dose d'ions primaires extrêmement faible (inférieure à  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> ou mieux encore  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup>) [41], afin que seule 1% (ou mieux encore 1‰) de la couche supérieure de surface, constituée d'espèces moléculaires ou atomiques, soit impactée par des ions primaires. Les modèles théoriques de cette émission d'ions secondaires seront abordés en 1.3.2.b.

Un instrument ToF-SIMS utilise un analyseur à temps de vol car c'est le seul analyseur en masse à détection parallèle (tous les ions secondaires entrant dans l'analyseur seront comptés). Un tel analyseur est judicieux car la limitation de la dose d'ions primaires limite logiquement le nombre d'ions secondaires. Les analyseurs en masse séquentiels tels que l'analyseur à secteur magnétique double focalisation de champs (électrique et magnétique) ou l'analyseur quadripolaire sont donc moins performants dans ce contexte. De plus, les

spectres de masse générés lors de l'analyse par faisceau d'ions sont constitués d'un très grand nombre de pics, ce qui suppose que l'accès à l'ensemble du spectre de masse est essentiel pour étudier les matériaux organique.

Les ions secondaires extraits depuis la surface de l'échantillon (ils sortent en effet avec une énergie cinétique très faible) sont accélérés à un potentiel fixe, puis la séparation des ions secondaires se fait dans une chambre appelée « free of field » sous UHV. Dans cette chambre, les probabilités de collision entre atomes sont considérées comme rares du fait de l'ultravide de la chambre (le libre parcours moyen d'une particule étant de  $10^3$  à  $10^8$  m). Le temps de vol est directement dépendant de la masse de l'ion par la relation suivante :

$$t_{ToF} \approx L \sqrt{\frac{m}{2zE_0}} \quad (\text{Eq. I.1})$$

Où  $t_{ToF}$  est le temps de vol de l'ion ;  $L$ , la longueur de la chambre de détection. Ces deux paramètres sont connus à la différence de l'énergie initiale de l'ion  $E_0$  (après ionisation et avant extraction) et de la masse de l'ion  $m$ . La mesure du temps de vol est déterminée simplement grâce à la durée du parcours des ions secondaires jusqu'au détecteur. L'initialisation de la mesure du temps de vol est donnée par une impulsion de courte durée d'ions primaires (environ quelques dizaines de microsecondes).

Les données brutes obtenues sont ainsi représentées sous la forme d'une intensité d'ions secondaires (en coups.s<sup>-1</sup>) en fonction du temps de vol de l'ion et elles sont converties en rapport masse sur charge ( $m/z$ ) à partir de l'équation I.1. Cette représentation est référencée comme un spectre de masse. La résolution en masse est exprimée par le rapport  $m/\Delta m$  qui est égal à  $t_{ToF}/2\Delta t_{ToF}$ .

$\Delta t_{ToF}$  est bien évidemment lié à la largeur du pulse d'ions primaires mais aussi à la différence d'énergie cinétique pour des ions secondaires de même rapport masse sur charge ( $m/z$ ). La résolution en masse d'ions secondaires sera donc d'autant meilleure que la largeur du pulse sera réduite (d'où un mode d'acquisition de spectre avec une compression en temps du pulse « bunching ») et de l'efficacité du système de compensation des faibles variations en énergie cinétique (« reflectron » sur les instruments utilisés durant cette thèse). La résolution en masse varie entre 300 et 10 000 et dépend de l'ion considéré.

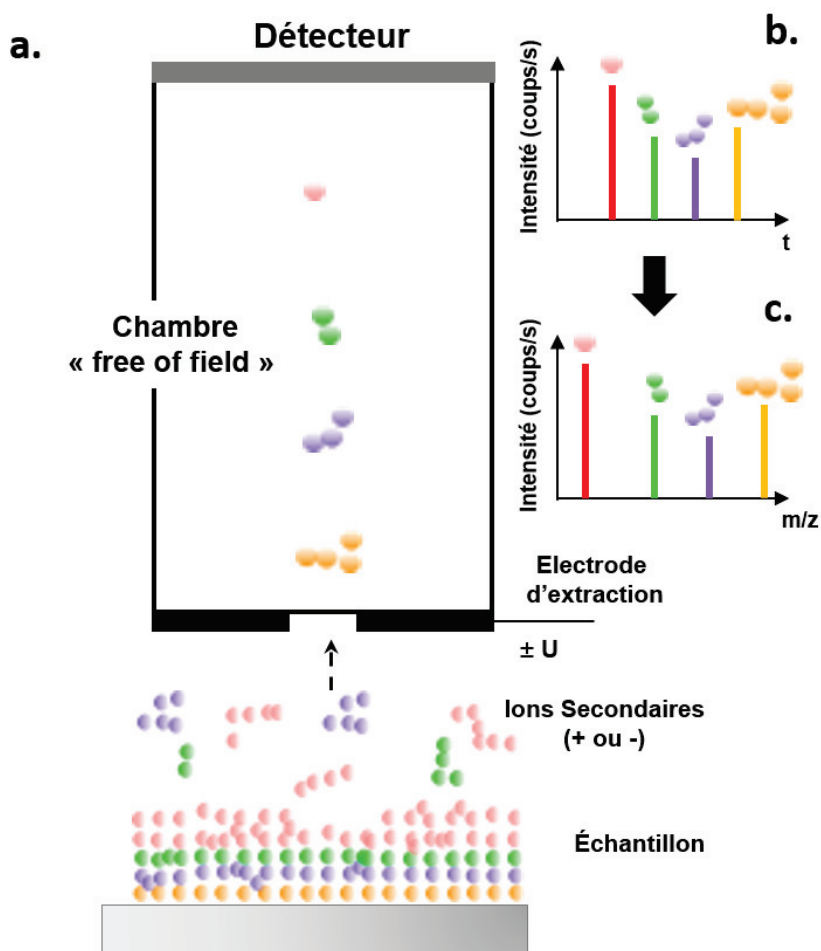


Figure I.16. (a) vue simplifiée de l'analyse ToF-SIMS après bombardement d'un échantillon par une impulsion d'ions primaires; (b) spectres de masse générés par l'impulsion d'ions primaires. Chaque ion de rapport masse sur charge différent présentant un temps de vol différent, ce temps est représenté en rapport de masse sur charge via l'équation I.1

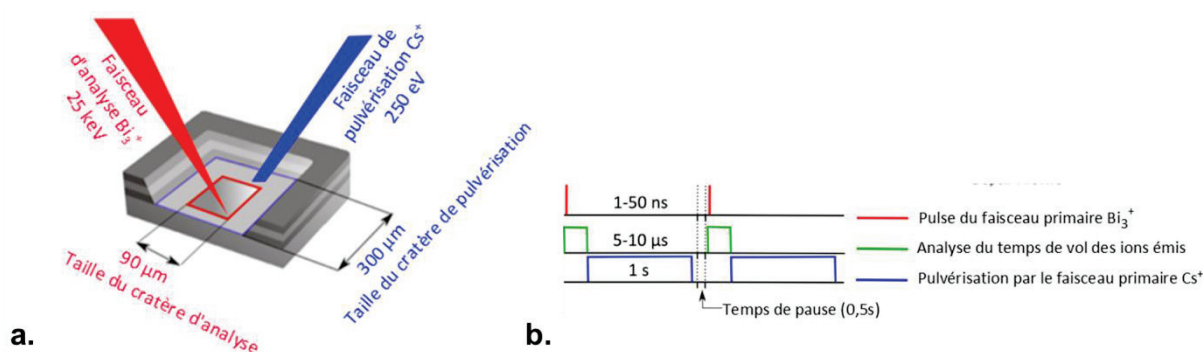
La figure I.16 illustre le processus de pulvérisation de la surface de l'échantillon par un pulse d'ions primaires, ce qui donne ainsi le début de la mesure. Il en résulte l'émission, entre autres, de particules chargées qui sont ensuite extraites par un potentiel  $U$ . Les ions secondaires sont ensuite accélérés vers la chambre « free of field » dans laquelle les ions secondaires sont séparés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Le spectre obtenu est un spectre brut en temps de vol puis en rapport masse sur charge via l'équation I.1 (spectre de masse des ions secondaires). Il faut remarquer que l'échelle comprime les composés de masse plus élevée. L'intensité de chaque signal est liée à la concentration superficielle de l'élément correspondant mais dépend également significativement d'effets de matrice [37]. Ces effets de matrice peuvent faire varier les intensités absolues jusqu'à six ordres de grandeur, essentiellement au niveau du taux d'ionisation [37]. Cela empêche de manière générale une transcription des résultats obtenus en matière de concentration. Par contre, la sensibilité de la technique (ppm) permet l'identification de la présence d'éléments présents en très faible concentration surtout s'ils sont détectés dans le mode qui est favorable à la



détection d'ions (par exemple, le fluor (F) et le soufre (S) sont tous deux des éléments détectés dans la plupart des échantillons en mode négatif, même en traces).

Le ToF-SIMS a pour avantage de permettre des profils en profondeur. Un seul canon ionique peut suffire, utilisé alternativement en mode pulsé – acquisition de spectres de masses – et en mode continu – pulvérisation sans acquisition de spectres de masses. Toutefois, une instrumentation a été développée, plus spécifiquement adaptée à ce mode d'acquisition, à savoir l'analyse en « Dual beam ». Un ToF-SIMS « Dual beam » est constitué de deux faisceaux d'ions primaires (figure I.17.a). Le premier est un faisceau d'ions à basse énergie variant de  $\sim 250$  eV à 2 keV, dont le courant varie de 1-200 nA, dédié à la pulvérisation du matériau. Le second est un faisceau d'ions à haute énergie de l'ordre de 15 à 30 keV, dont le courant varie de 0,1-5 pA, dédié à obtenir les spectres de masse de la surface de l'échantillon.

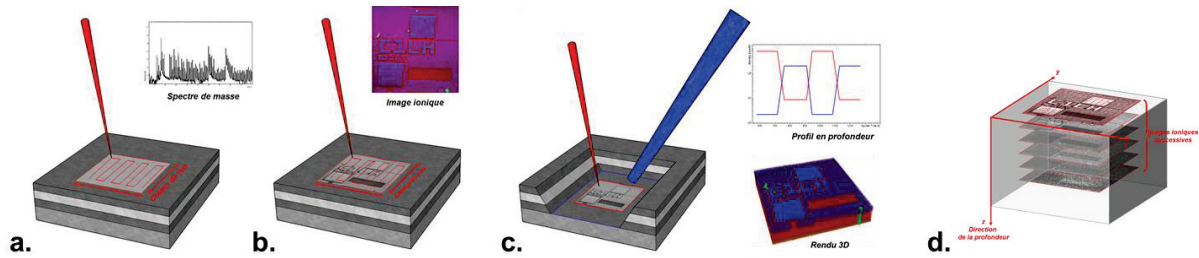
La technique ToF-SIMS permet d'autres modes d'acquisition de données. Il est possible de réaliser des acquisitions d'images sous la forme d'un balayage du faisceau ionique. Ainsi tous les ions secondaires, y compris des signatures moléculaires, peuvent être utilisés pour obtenir une distribution spatiale avec une résolution micrométrique des signatures chimiques identifiées en ToF-SIMS.



**Figure I.17. (a) schéma de la configuration de l'instrument ToF-SIMS en analyse « Dual beam » et (b) diagramme du cycle de mesure de l'instrument ToF-SIMS en analyse « Dual beam »**

Le diagramme du cycle de mesure (figure I.17.b) montre la réalisation de la mesure et le temps de fonctionnement des différents aspects de la mesure. A noter que les données peuvent être acquises en deux modes, le premier « entrelacé » est utilisé pour les profils en profondeur. Dans certains cas, il est nécessaire de compenser les charges, pour cela l'utilisation d'un canon à électrons (« flood gun ») est recommandée. Pour les isolants épais ou les échantillons difficiles à analyser dans cette configuration, le mode « non-entrelacé » est utilisé. Il consiste à pulvériser par cycle et analyser successivement l'échantillon avec une pause entre les deux actions. L'avantage de ce mode est d'offrir un rendement d'« ions secondaires » plus élevé lorsque des problèmes de charges surviennent (notamment pour les matériaux organiques), tout en pulvérisant la matière de façon plus lente. De plus ce mode permet de réduire la dose d'ions primaires d'analyse qui occasionnent de nombreux dégâts moléculaires. Les profils en profondeur obtenus à l'aide de ce mode sont ainsi bien mieux résolus.





**Figure I.18. Illustrations des différents modes d'acquisition : (a) analyse de la composition d'extrême surface de l'échantillon par acquisition de spectres de masse (b) analyse par imagerie ionique de l'extrême surface de l'échantillon (c) analyse par profil en profondeur, la configuration de fonctionnement étant en mode « Dual beam ». (d) projection des images ioniques acquises dans la configuration (c) pour un rendu 3D**

En conclusion de cette partie, nous devons retenir que le ToF-SIMS permet différents modes d'acquisition (figure I.18) :

- acquisition de spectres de masse (figure I.18.a) permettant d'identifier la composition d'extrême surface<sup>4</sup> de l'échantillon. Seul un faisceau d'ions primaires pulsé est utilisé ;
- profil en profondeur (figure I.18.c) permettant l'analyse de la composition de l'échantillon sur toute son épaisseur, la configuration de fonctionnement représentée étant en mode « Dual beam » ;
- imagerie ionique (figure I.18.b) permettant d'obtenir une distribution spatiale de l'intensité d'ions secondaires caractéristiques de la surface analysée. Le faisceau d'ions primaires balaye la surface et à chaque pixel de l'image est associé un spectre de masse. En combinant l'imagerie ionique avec le profil en profondeur, il est possible d'obtenir des images successives en profondeur et d'obtenir un rendu 3D de la zone analysée de l'échantillon (figure I.18.d). Il est important de souligner qu'une meilleure résolution latérale peut être obtenue sans « bunching » mais donc au dépend de la résolution de masse.

L'instrumentation ainsi que l'acquisition des données sont détaillées respectivement en II.2 et II.3.

<sup>4</sup> L'extrême surface correspond à une profondeur inférieure à 0,5 nm.

### ***I.3.2.b. Théorie du ToF-SIMS***

Dans cette partie, nous décrivons davantage les éléments théoriques intervenants durant une analyse ToF-SIMS.

La base du ToF-SIMS repose sur l'analyse en masse des ions secondaires. L'ionisation se produit dans une région proche de l'émission des particules à partir de la surface. La nature des processus d'ionisation est de ce fait en partie liée à la matrice, c'est-à-dire à l'environnement chimique de la particule émise. Ainsi, le rendement des ions secondaires est fortement influencé par l'état chimique et électronique du matériau analysé créant, comme déjà indiqué, des difficultés pour quantifier les données ToF-SIMS [41].

L'équation de base du ToF-SIMS est :

$$I_m = I_p y_m \alpha^{+/-} \theta_m \eta \quad (\text{Eq. I.2})$$

où  $I_m$  est l'intensité des ions secondaires détectés pour une espèce  $m$ ,  $I_p$  est la dose d'ions primaires,  $y_m$  est le taux de pulvérisation (c'est-à-dire le nombre de particules émises liées à l'espèce  $m$  (neutres ou ionisées) par ion incident),  $\alpha^{+/-}$  est la probabilité d'ionisation sous forme d'ions positifs ou négatifs,  $\theta_m$  est la concentration de l'espèce chimique  $m$  dans la couche de surface, et  $\eta$  est le rendement de transmission du système d'analyse (90-95% pour les instruments ToF-SIMS actuels) [42].

Le principe du ToF-SIMS consistant à analyser des ions secondaires générés par l'impact d'un faisceau d'ions primaires sur une surface solide, est donc basé sur deux interactions, la pulvérisation de la matière et l'ionisation. Ici, nous ne détaillerons par la suite que brièvement ces interactions qui sont abordées dans de nombreux ouvrages de référence comme [22].

#### ***I.3.2.b.i. Interactions ions-matières : pulvérisation***

Dans les conditions d'analyse typique du ToF-SIMS, c'est-à-dire dans la gamme d'énergie de quelques centaines d'électronvolts à quelques dizaines de kilos électronvolts (0,25-30 keV) et pour un angle dit « rasant » par rapport à la normale (45°) de l'échantillon, l'effet dominant lié au bombardement ionique est la pulvérisation [43].

Cette interaction peut être décrite par différents régimes de collisions qui sont le régime de chocs simples et le régime de cascades. Ils se différencient par la quantité de matière mise en mouvement et le comportement de la matière [44].

Le régime de chocs simples est celui qui domine pour des énergies d'impact d'ions faible (1 – à quelques dizaines eV), ne fait intervenir qu'un nombre restreint d'atomes et dont les ions seront stoppés rapidement par la matière. Les interactions à faible énergie se font par des collisions élastiques, il en résulte que les dommages et l'émission de matière sont fortement liés aux conditions de bombardement. Ceci est illustré par la figure I.19 qui schématise les mécanismes de base du régime de chocs simples.



Figure I.19. Mécanismes possibles en régime de collisions simple [45] : (A) le premier atome de la couche est émis directement par l'impact de l'ion incident; (B) à plus hautes énergies, le premier atome se déplace dans le réseau cible et permet l'émission des premiers voisins de l'atome; (C) le premier atome subit plusieurs collisions et est rétrodiffusé vers la surface où l'atome permet l'émission d'un atome de surface

La figure I.19.A décrit le mécanisme qui prédomine pour des énergies incidentes très faibles (quelques dizaines à quelques centaines d'électronvolts) [45]. Ce mécanisme nommé « *Primary Knock-On* » est mis en jeu pour des analyses à très basse énergie. Il montre comment un atome est directement émis par l'impact d'un projectile sur lui-même, et potentiellement, l'information du bombardement incident devrait être entièrement conservée. Cependant, il a été noté que l'ion peut être dévié par des diffusions de type Rutherford avant l'impact et l'information du bombardement incident sera alors partiellement perdue [45].

Dans le cas de la figure I.19.B où l'atome mis en mouvement par l'impact du projectile va expulser un autre atome hors de la cible et dans le cas de la figure I.19.C où l'atome mis en mouvement subit plusieurs rétrodiffusions avant d'expulser un autre atome, le mécanisme est appelé « *Secondary Knock-On* ». L'information du bombardement incident est rattachée à des phénomènes globaux liés à la pulvérisation et le rendement de ce mécanisme est généralement faible.

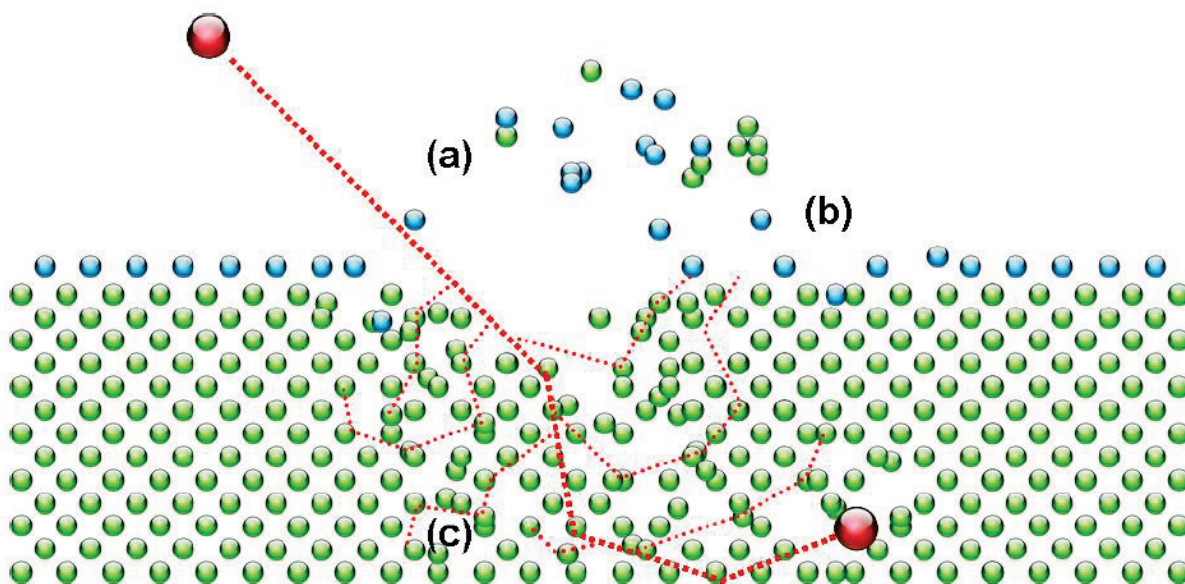


Figure I.20. Schéma des collisions en cascades dans un régime linéaire de cascade : (a) les atomes pulvérisés à l'impact, (b) les atomes pulvérisés après rétrodiffusion et (c) la zone où les dégâts sont occasionnés par les collisions successives.

Le second régime considéré est le régime de cascades et trois cas sont à distinguer.

Le premier cas est le cas des cascades linéaires (figure I.20) : il correspond à la mise en mouvement de la plupart des atomes par la collision avec le projectile. Ceux-ci ont suffisamment d'énergie pour entraîner une rétrodiffusion des atomes. Ce régime est mis en jeu lors du bombardement de la zone cible avec du bismuth. Dans ce régime, les atomes décrivent une série de collisions élastiques successives. Ce régime a été décrit par P. Sigmund [46]. Dans sa théorie, Sigmund a pris le cas dans lequel les cascades se propagent de manière isotrope dans le matériau ciblé. Cette approche met en évidence la dépendance de la pulvérisation avec les paramètres du bombardement primaire (l'énergie et l'angle d'impact ainsi que le rapport des masses entre l'ion et l'atome de la zone cible) et de la sensibilité du matériau (les énergies de liaisons et l'état de surface).

Le second cas est celui de cascades linéaires pour des atomes rétrodiffusés. Les collisions occasionnent des dégâts importants dans les couches sous la surface. Les particules émises proviennent essentiellement des premières monocouches. Contrairement au régime de cascades linéaires sans rétrodiffusion, le déplacement des atomes renforce les taux de pulvérisation.

Le troisième cas est celui de cascades non-linéaires et il entraîne le déplacement de plusieurs atomes soit en raison de la taille de l'ion primaire, soit dans le cas de source « cluster » (voir I.3.3.b) à cause de ses constituants qui se sont fragmentés lors de l'impact. Ceci déclenche des collisions successives en parallèle apparentées à l'agitation thermique dans un gaz [47]. Il en résulte une forte amélioration du taux de pulvérisation. Il a notamment été montré que le taux de pulvérisation obtenu avec un ion « cluster » de  $n$  éléments de masse  $m$  est plus important que le taux de pulvérisation obtenu avec  $n$  ions incidents de masse  $n.m$  [47, 48].

Le rendement de pulvérisation se définit par le rapport du nombre d'atomes pulvérisés sur le nombre d'ions primaires incidents :  $sp = \frac{\text{nombre d'atomes pulvérisés}}{\text{nombre d'ions incidents}}$ .

Le taux de pulvérisation est une notion importante dans la quantification des données et il dépend des paramètres du faisceau d'ions primaires. L'énergie est un paramètre très influant comme nous le verrons pour l'optimisation des conditions expérimentales des ions à cluster d'argon (voir III.2.2) mais d'autres paramètres comme le rapport entre la masse de l'atome ciblé et la masse de l'ion primaire, ou l'énergie de liaison des atomes sont des facteurs également importants. Des facteurs moins influents sont aussi à prendre en compte comme la densité, l'état cristallin, la température ou la rugosité de surface [49, 50].

Le dernier aspect du bombardement ionique à considérer est l'implantation d'une partie des ions primaires. Dans le cas d'éléments chimiquement inactifs, l'effet est limité à la seule implantation physique mais dans le cas d'un élément comme le césium qui est actif chimiquement et pour lequel la quantité absorbée est importante, il en résulte une modification profonde de la chimie de l'échantillon sur quelques monocouches [51].

En conclusion de cette partie, nous retiendrons que l'interaction ions-matière met en œuvre deux régimes de pulvérisation qui sont le régime de chocs simples et le régime de

cascades. L'interaction dépend fortement des paramètres de bombardement des ions primaires ainsi que leur nature, et par ailleurs, la nature de l'échantillon est à prendre en compte pour le taux de pulvérisation.

L'interaction de pulvérisation est relativement bien connue dans le cadre de l'analyse ToF-SIMS de matériaux inorganiques. Par contre, la pulvérisation de solides moléculaires et organiques ne peut pas entièrement être décrite par les éléments théoriques classiques décrits ci-dessus. Afin de comprendre le phénomène de pulvérisation de matériaux organiques, de nombreux modèles qualitatifs et semi-quantitatifs ont été développés.

La théorie de pulvérisation de Michl [52] suppose que la pulvérisation suit un mécanisme en deux étapes. La première étape consiste à émettre des petits fragments d'énergie élevée. Cette étape est ensuite suivie par l'émission retardée de plus gros fragments du matériau qui ont des énergies plus basses. Lors du processus de pulvérisation, les espèces créées conduisent à des réactions entre les fragments et les molécules. La pulvérisation résulte donc de différents sous-processus. Les réactions entre les molécules suivant le modèle d'ionisation/désorption [53]. Une coexistence entre l'émission directe et le processus de recombinaison est aussi à prendre en compte [54, 55].

Beaucoup de théories proposées sur la pulvérisation de matériaux organiques par faisceau d'ions reposent sur la modélisation par Dynamique Moléculaire (MD – Molecular Dynamic). Celle-ci a été appliquée avec succès pour décrire la pulvérisation de certaines molécules organiques, ces résultats ayant été présentés par le groupe de B.Garrison [56-58]. Il est ressorti des modélisations et des observations expérimentales que la théorie des collisions en cascades reste relativement bien adaptée pour décrire l'interaction ions-matière de matériaux organiques par des ions ayant une énergie primaire de quelques keV.

Sur la base de ces théories, deux types d'émission sont à distinguer, l'émission de molécules de faible masse et l'émission de molécules de haute masse.

L'émission de molécules de faible masse a fait l'objet d'études depuis de nombreuses années [59]. Les diverses études ont notamment montré l'influence de la longueur de chaîne et de l'énergie de liaison sur la nature et les quantités relatives de molécules ou de fragments détectés. Dans de nombreux cas, l'étude de la désorption sous un bombardement d'ions de molécules de faible masse sous forme d'un dépôt sur un substrat inorganique a montré un mécanisme balistique dépendant de la distribution de l'énergie cinétique. Ceci est conforté par les simulations de Dynamique Moléculaire [60]. La théorie des collisions en cascades constitue cependant une approche raisonnable dans le cas de l'émission de molécules de faible masse.

Par opposition, l'émission de molécules de haute masse à partir d'un échantillon implique divers phénomènes basés sur le mouvement collectif des atomes dans une région de la surface [60]. Un des effets les plus étonnants en SIMS organique est l'émission de molécules de haute masse adsorbées sur des surfaces solides. Tout comme la théorie



classique, le rendement d'ionisation des molécules organiques intactes est particulièrement dépendant de l'environnement (effet de matrice) [61].

Ces concepts, qui ont notamment été déduits à partir de bombardements de particules à quelques keV et les mécanismes conduisant à la désorption de molécules organiques, rappellent les processus de désorption laser [62]. A nouveau, il ressort que la pulvérisation est influencée par la nature du faisceau d'ions primaires, par l'énergie et l'angle d'incidence mais aussi par la nature de l'échantillon.

### *I.3.2.b.ii. Interactions ions-matière : ionisation*

Pour rappel, les particules résultantes de la pulvérisation sont constituées d'une très large fraction de particules neutres et seulement une petite fraction des particules émises par l'impact porte une charge (positive ou négative). La fraction d'intérêt qui est observée en SIMS est la fraction chargée des particules et il est donc impératif de connaître les processus d'ionisation afin de choisir les meilleures conditions d'analyse.

Leurs processus d'ionisation restent en partie inexpliqués en raison de leur complexité et de leurs interactions. La probabilité d'ionisation varie de plusieurs ordres de grandeurs pour différentes espèces contenues dans le matériau. La variation de la probabilité d'ionisation est essentiellement liée à l'affinité électronique ou au potentiel d'ionisation des éléments, ce qui en fait un facteur déterminant dans les processus d'ionisation [63]. Comme déjà signalé, il est aussi très important de bien choisir le mode de polarisation lors de l'analyse, car certaines espèces ont une probabilité forte dans une polarité mais très faible dans l'autre. Nous avons par ailleurs déjà indiqué les effets de matrice [53] qui peuvent poser des difficultés lors de l'analyse : il résulte du changement de configuration électronique d'un élément lorsqu'il est placé dans des matrices différentes. C'est pourquoi il est nécessaire d'avoir des échantillons bien connus en référence pour tenter d'obtenir une (semi-)quantification des données ToF-SIMS.

Malgré les effets de matrice, l'étude des processus d'ionisation, comme les rendements observés pour les faisceaux d'ions secondaires, sous un bombardement césium (amélioration du rendement dans le cas d'éléments électronégatifs et de composés d'élément avec le césium [64]) et sous oxygène (amélioration dans le cas d'éléments électropositifs [65]) est prépondérante. Dans le cas de matériaux inorganiques, deux processus sont couramment retenus, le processus d'oxydoréduction et le processus  $MCs_n^+$  [66].

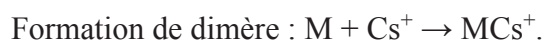
Le processus d'oxydoréduction est lié à l'interaction entre la charge de l'ion incident et le gaz d'électrons des éléments ciblés. Cette approche suppose que le nuage d'électrons soit assimilé à un gaz d'électrons dans lequel une proportion majoritaire de porteurs de charges se situe au-dessus du niveau de Fermi (valable pour les échantillons métalliques et les échantillons semi-conducteurs) [67]. Lors de l'interaction d'un ion incident avec un atome, l'échange d'électrons est favorisé et l'ionisation de l'atome est possible. Cet effet est utilisé pour favoriser l'émission d'ions secondaires électronégatifs lorsque le faisceau de pulvérisation est un faisceau césium qui a tendance à se chimisorber sur la surface [66]. Pour les oxydes ou les halogénures,

le processus d'ionisation est un modèle de rupture de liaison [51]. Dans cette approche, l'ionisation est considérée comme une conséquence de la destruction des liaisons, soit covalentes, soit ioniques, au sein de la matière lors de la pulvérisation [68, 69]. L'atome pulvérisé (électropositif) est ionisé par la rupture de liaisons avec d'autres atomes en laissant un ou plusieurs électrons libres. Dans ce cas, une amélioration au rendement d'ionisation peut être apportée par la pulvérisation avec un faisceau d'oxygène.

Le processus  $MCs_n^+$  est basé sur la recombinaison et il correspond à l'ionisation dans le cas d'ions dit « cluster » dans une matrice riche en élément chimique appelé M. Il est possible que la recombinaison se fasse soit lors de l'émission de la matière par la pulvérisation, soit lors de la formation d'un nuage de matière au-dessus de la surface, c'est ainsi que les atomes neutres  $M^0$  forment des ions  $MCs^+$  ou  $MCs_2^+$ . Les taux d'ionisation de ces ions peuvent être de plusieurs ordres de grandeur plus élevés que pour l'atome M seul [66]. Dans cette partie, deux processus ont été décrits. Le premier est l'oxydoréduction avec :



Le second est le processus de formation  $MCs_n^+$  :



Bien que ces processus soient retenus dans la plupart des analyses ToF-SIMS, les processus d'ionisation décrits ici pour les matériaux inorganiques peuvent différer pour les matériaux organiques.

L'ionisation de molécules mères peut se produire par l'intermédiaire de plusieurs mécanismes. Tout d'abord, l'ionisation intrinsèque n'est pas le processus dominant sauf pour des types particuliers de molécules. En général, la formation de « parent-like cations » est le résultat de la liaison entre la molécule et un cation, dans le cas de la formation de « parent-like anions », il s'agit du résultat de la liaison entre la molécule et un anion ou via la perte d'un proton. Malgré la description de l'ionisation en terme de réactions chimiques pures [66] et bien que le processus d'émission soit souvent lié à la collision, l'association de la molécule avec un ion est supposée se produire dans le cadre d'un processus de désorption. Les voies d'ionisation majeures pour l'ensemble des molécules organiques sont énumérées ci-dessous [63]:

- l'ionisation de molécules entières M peut se produire lors de l'éjection d'un électron et donnant naissance à un ion  $M^\pm$ . Ce mécanisme se produit pour des molécules d'hydrocarbures aromatiques et apolaires [70];
- les molécules polaires sont ionisées par le biais des réactions acide-base suivant la définition de Brönsted [63] qui mènent à  $(M+H)^+$  et  $(M-H)^-$ ;

- les molécules neutres peuvent également être cationisées par le métal (Me) avec des ions tel que  $\text{Cs}^+$  pour former des ions dit «  $\text{MCs}^+$  » lors du processus de désorption [70]. Par opposition, elles peuvent être anionisées par des ions tel que  $\text{H}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{Au}^-$  pour former un agrégat chargé négativement [71, 72]. Ces processus ne sont pas sans rappeler les réactions acide-base suivant la définition de Lewis [63].

Dans certains cas, les fragments de molécules organiques peuvent être ionisés par des réactions de recombinaisons comme celles décrites dans le cas des molécules-mères. Cependant, ces processus ne sont pas les principaux processus du fait des fragments de faible masse des molécules [52]. Pour les fragments chargés négativement, un mécanisme d'ionisation alternatif doit être pris en compte et implique une interaction entre les électrons secondaires et les fragments neutres quittant la surface de l'échantillon [63].

En conclusion, les processus d'ionisation sont décrits par différents processus multiples qui peuvent être assimilés aux réactions de la chimie classique.

### **I.3.3. Progrès et défis de la technique ToF-SIMS pour les applications en électronique organique**

Précédemment, nous avons évoqué le principe de l'analyse ToF-SIMS et notamment des interactions de pulvérisation et d'ionisation. Au cours de cette discussion, nous avons fait état de la différence entre l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques et l'analyse ToF-SIMS de matériaux inorganiques. Dans cette partie, nous discuterons tout d'abord de l'état de l'art de la technique ToF-SIMS pour les matériaux organiques puis nous détaillerons les sources d'ions polyatomiques particulièrement bien adaptées à l'analyse de matériaux organiques et qui sont au cœur de ce sujet de thèse.

#### ***I.3.3.a. Etats de l'art de la technique ToF-SIMS pour les matériaux organiques***

L'analyse ToF-SIMS est considérée depuis son développement comme une des techniques les plus performantes pour l'analyse chimique d'extrême surface, notamment pour l'analyse de la matière organique.

Durant ces dernières années, les canons d'ions primaires utilisés pour l'analyse d'extrême surface ont subi de nombreux développements. Les premières études SIMS d'extrême surface ont été effectuées en utilisant des ions de gaz inerte tel que l'argon ( $\text{Ar}^+$ ) et quelques fois le xénon ( $\text{Xe}^+$ ) [41]. Néanmoins, l'accès à l'information moléculaire d'extrême surface a été en partie limité par l'utilisation d'ions primaires atomiques « neutres » qui sont peu réactifs avec l'échantillon.

L'avènement de sources d'ions à métal liquide à la fin des années 1980 a permis d'améliorer les applications de l'analyse SIMS d'extrême surface pour la caractérisation de matériaux organiques. Les sources d'ions à métal liquide (LMIS – Liquid Metal Ion Source) peuvent fournir des ions atomiques (par exemple gallium,  $\text{Ga}^+$ ). Les LMIS bénéficient d'une



très grande brillance, c'est-à-dire d'une faible divergence et d'une grande intensité [73]. Afin d'augmenter les rendements d'ions secondaires, en particulier de molécules de haute masse lors de l'analyse SIMS d'extrême surface, des LMIS formant des ions poly atomiques (par exemple or,  $\text{Au}_n^+$  ( $n=1-7$ )) ont été développées [74]. Puis par la suite, des sources d'ions à base de bismuth ont été réalisées [75]. L'utilisation de telles sources a rapidement démontré une augmentation significative des taux de pulvérisation dans le cas des matériaux organiques.

Durant la dernière décennie, le développement d'une méthode additionnelle appelée G-SIMS (Gentle-SIMS) a conduit à l'élaboration d'un nouveau type d'émetteur de type bismuth-manganèse. Le fondement de cette approche est d'utiliser deux faisceaux d'ions primaires générant des conditions de fragmentation différentes. Le bismuth permet d'obtenir une fragmentation faible alors que le manganèse offre une fragmentation plus élevée. Cela fournit plus d'information pour l'identification de groupes moléculaires présents en surface, sans la nécessité de spectres de référence. Le choix du manganèse s'explique par sa faible masse atomique ( $m_{\text{Mn}} = 55 \text{ u.m.a}$ ) et sa mono isotopie, ainsi que pour des raisons métallurgiques concernant la fabrication de l'alliage. Pour plus de détails sur la méthode G-SIMS, nous devons nous référer aux travaux de I. Gilmore et M. Seah [76].

Très tôt, les LMIS ont néanmoins montré une certaine limite pour l'analyse SIMS d'extrême surface. En effet, il a été observé, pour de nombreux matériaux moléculaires, une chute significative du signal des ions secondaires de hautes masses, principalement due à une accumulation de l'endommagement chimique au-delà de la limite statique [77]. Ainsi, d'autres types d'ions polyatomiques tels que  $\text{SF}_5^+$  et  $\text{C}_{60}^{++}$  ont été testés et ils ont montré une stabilité de l'intensité des ions secondaires moléculaires même pendant la pulvérisation prolongée bien au-delà de la limite statique [77]. Pour comprendre ces observations, il a été nécessaire de faire appel à des méthodes de simulations comme la modélisation par Dynamique Moléculaire [78]. Les modélisations ont montré que le taux de pulvérisation est plus élevé mais que la profondeur de pénétration est faible [78]. Par la suite, la modélisation MD a été utilisée pour prédire le comportement d'autres types de sources polyatomiques, comme il sera présenté en I.3.3.b.

Afin de continuer à améliorer l'analyse SIMS d'extrême surface, en particulier de matériaux organiques, d'autres sources d'ions de types polyatomiques ont vu le jour. Parmi ces sources d'ions, une nouvelle catégorie de faisceau d'ions polyatomiques a émergé. Il s'agit des sources d'ions formant des agrégats massifs tels que les ions à cluster d'argon ( $\text{Ar}_n^+$ ) [79] ou encore plus récemment les ions à cluster d'oxygène ( $\text{O}_2)_n^+$  [80] et à clusters d'eau ( $\text{H}_2\text{O})_n^+$  [81]. Les sources d'ions à clusters gazeux (GCIB – Gas Cluster ion Beam) sont généralement obtenues par ionisation à impact électronique des clusters qui sont formés par expansion supersonique du gaz. Les détails de la formation des clusters d'argon seront présentés en II.2.1.c. Ce type de source a montré de nombreux avantages pour l'analyse SIMS de matériaux organiques avec des taux de pulvérisation élevés et des intensités d'ions secondaires moléculaires également plus élevées. De plus, il résulte du bombardement une faible

topographie induite par le faisceau d'ions et une diminution de l'endommagement chimique sous la surface.

Depuis 1998, l'analyse par profil en profondeur ToF-SIMS de matériaux organiques a grandement progressé grâce aux sources ioniques polyatomiques. Les premiers résultats ont été obtenus par G. Gillen en utilisant des ions de pulvérisation  $\text{SF}_5^+$  [82]. Néanmoins, l'utilisation du  $\text{C}_{60}^{++}$ , comme source de pulvérisation, a très vite éclipsé l'emploi des ions de pulvérisation  $\text{SF}_5^+$ . Initialement très utilisée pour l'analyse d'échantillons pour les applications biologiques, la pulvérisation par  $\text{C}_{60}^{++}$  a montré des résultats prometteurs pour le profil en profondeur d'autres types de matériaux organiques [83]. En général, ces canons ioniques ne sont performants que pour une gamme limitée de matériaux (et le plus souvent différente selon le canon ionique) et ne conviennent pas pour les autres à cause d'une accumulation de dégradation et de la rugosité générée [50, 84]. En particulier, il s'avère difficile d'obtenir un profil en profondeur de certains polymères qui réticulent sous faisceau d'ions. Pour y remédier, différentes voies ont été étudiées au cours des dernières années et cela a conduit à une amélioration des performances globales en terme de profil en profondeur des matériaux organiques. Il a notamment été rapporté que le refroidissement de l'échantillon joue un rôle prépondérant au niveau du profil en profondeur avec le canon de pulvérisation  $\text{C}_{60}^{++}$  [50]. Toutefois, les profils issus de cette approche ont généralement montré une amélioration limitée de l'informations chimiques [85].

Dans le cas du profil en profondeur des matériaux organiques avec le canon de pulvérisation  $\text{C}_{60}^{++}$ , l'ajout d'un flux de gaz a été envisagé afin de pallier les effets du bombardement. Plus particulièrement, l'ajout d'un flux d'oxyde nitrique gazeux (NO) sur la surface de l'échantillon permet de piéger les radicaux libres pour réduire la réticulation des polymères induite par le bombardement ionique. La méthode a été développée par Tuccitto *et al.* [86]. Les travaux réalisés par Havelund *et al.* ont ensuite permis d'expérimenter cette approche ainsi que celle du refroidissement sur un empilement multicouches PS/PVP et sur un bicouche PS/PMMA [85].

Parallèlement, les canons ioniques à clusters d'argon ont récemment montré un intérêt certain pour l'analyse par profil en profondeur de matériaux polymères. Proposée également dans des systèmes XPS [87], cette source a démontré la possibilité de préserver l'information moléculaire en ToF-SIMS [88]. De plus, elle présente l'une des meilleures résolutions en profondeur obtenues pour l'analyse par profil en profondeur de matériaux organiques [89].

Cette utilisation de plus en plus importante dans ce contexte de canons ioniques polyatomiques ne doit pas faire oublier que des canons ioniques monoatomiques peuvent se révéler toujours performants pour autant qu'ils soient utilisés à faible énergie. C'est en particulier le cas de la pulvérisation à très basse énergie césium dont Houssiau *et al.* ont démontré l'intérêt pour l'analyse par profil en profondeur de matériaux organiques [90-92].

Outre l'évolution des sources d'ions qui ont conduit aux développements de la technique ToF-SIMS pour les matériaux organiques [93], la complexité de l'interprétation des spectres de

masses ToF-SIMS a nécessité d'introduire des méthodes d'analyses multivariées telle que l'analyse en composantes principales (ACP). Les méthodes multivariées ont ainsi donné de très nombreux résultats et peuvent résoudre de nombreuses problématiques rencontrées lors de l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques [94, 95].

En résumé, les évolutions récentes de la technique ToF-SIMS ont conduit aux développements de sources d'ions primaires polyatomiques. Nous avons introduit les raisons de l'utilisation des ions polyatomiques pour l'analyse de matériaux organiques. Dans le paragraphe qui suit, nous discuterons, après avoir présenté le cadre théorique des sources d'ions polyatomiques de type ions à clusters d'argon, de l'intérêt de ces sources d'ions pour l'analyse de matériaux organiques. Puis nous énoncerons les défis des ions à clusters d'argon pour l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques.

### I.3.3.b. Evolutions récentes en ToF-SIMS : les sources d'ions à cluster d'argon

Les canons ioniques à clusters d'Argon  $A_n^+$  sont constitués d'un agrégat de  $n$  atomes d'argon. Le projectile ainsi formé peut être modifié en changeant le nombre d'atomes et l'énergie de l'ion.

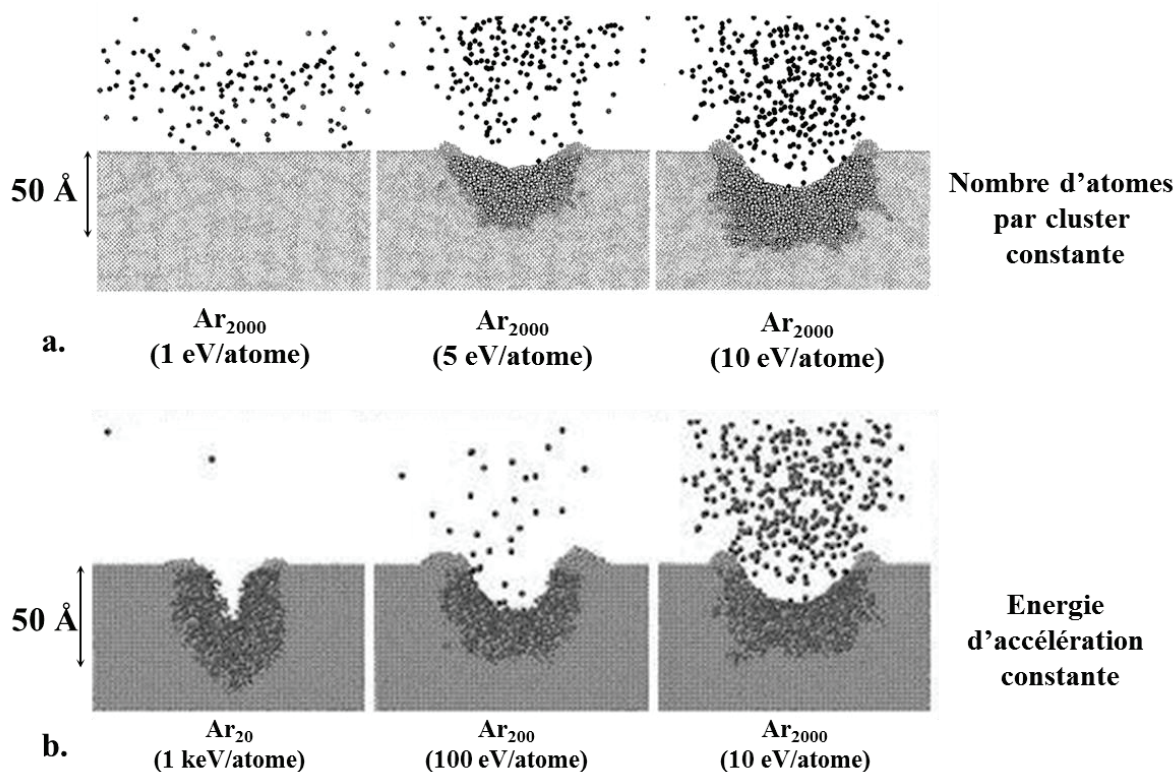


Figure I.21. Illustrations des premières modélisations effectuées par simulation Monte-Carlo sur un échantillon silicium, (a) bombardement avec un ion  $Ar_{2000}^+$  à différentes énergies [96] ; (b) bombardement avec un ion  $Ar_n^+$  à une énergie de 20 keV [97].

Les résultats de simulation représentés en figure I.21.b montrent qu'à énergie constante, une plus faible profondeur d'endommagement est obtenue pour de grandes tailles d'agrégat mais aussi que le volume sondé est également d'autant plus important que l'agrégat compte un nombre important d'atomes (élargissement de la zone d'impact). Pour un nombre d'atomes dans le cluster constant (figure I.21.a), l'énergie par atome apparaît comme le paramètre fondamental et ainsi la diminution du rapport  $E/n$  est une condition *sine qua non* pour réduire l'endommagement induit par la pulvérisation des clusters d'argon.

Ces premières expériences, réalisées sur la pulvérisation par faisceau d'ions à clusters d'argon, ont montré l'influence de l'énergie et du nombre d'atome par cluster d'argon sur l'interaction du canon ionique avec la matière [96].

Lorsque l'énergie totale est considérée équirépartie entre les différents atomes qui composent l'agrégat alors il est possible de faire l'approximation suivante :

$$E_{totale} = E_0 \cdot \left( \frac{M_{Ar_n}}{M_{Ar}} \right) \rightarrow E_{Ar} = \frac{E_{totale}}{n} \quad (\text{Eq. I.3})$$

Si  $M_{Ar_n} = M_{Ar} \cdot n$

Les ions à cluster d'argon sont alors considérés en énergie par atome.

Néanmoins, certains travaux ont montré les limites de cette approche car l'énergie déposée sur la cible est unique pour une énergie et un nombre d'atome par cluster fixe tel que représenté sur la figure I.22 suivante :

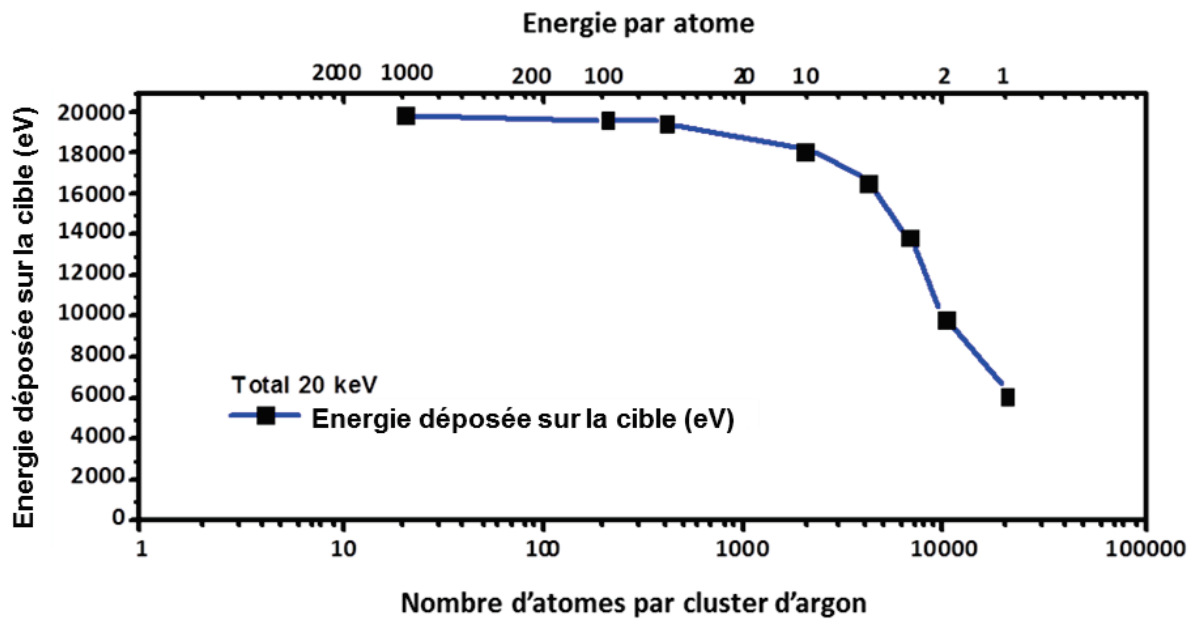


Figure I.22. Dépendance de l'énergie déposée sur une cible de silicium en fonction du nombre d'atomes par cluster d'argon pour un ion  $Ar_n^+$  incident d'énergie 20 keV [96]

Comme nous l'avons précédemment examiné, les simulations sur l'impact des clusters d'argon sur une surface ont montré des effets dus au rapport  $E/n$  pour un ion  $Ar_n^+$ . Dans ce contexte, un modèle prédictif de la pulvérisation par clusters d'argon a été développé par M.P Seah [98].

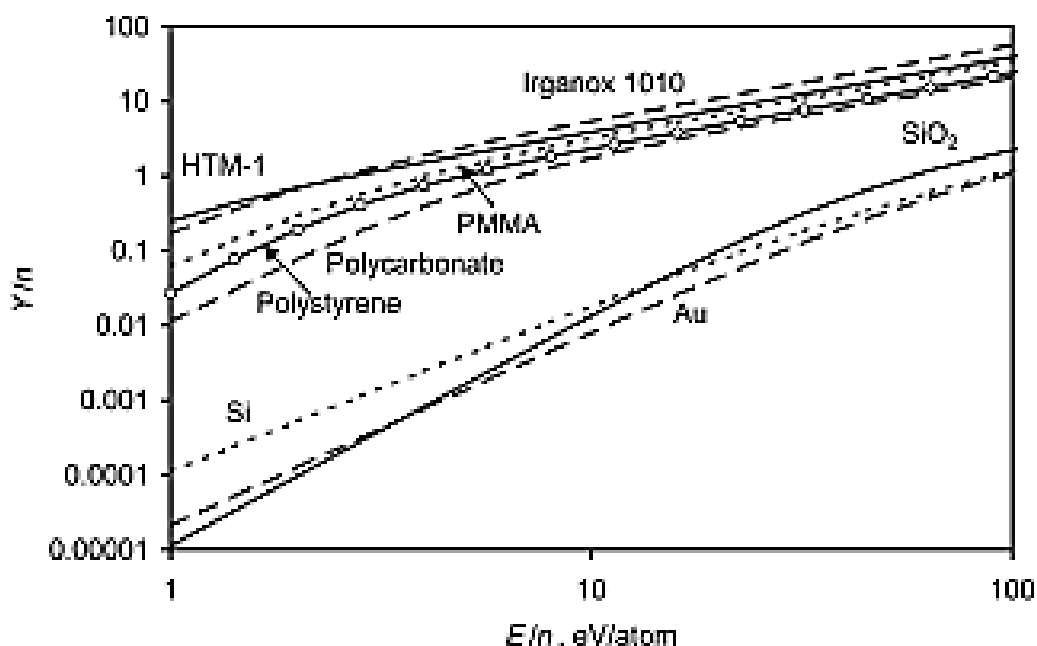


Figure I.23. Représentation du taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome pour différents matériaux inorganiques et organiques obtenus par un modèle prédictif développé par M.P. Seah [98]

En comparant les résultats obtenus en figure I.23 par M.P. Seah [98], nous pouvons constater qu'il existe un facteur 1000 entre les taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome pour les matériaux inorganiques et organiques. Après extraction des paramètres du modèle, les travaux de M.P. Seah ont aussi montré qu'il était possible de distinguer les matériaux de types polymères des matériaux de types petites molécules. Dans le cas présent, les résultats ont permis de différencier des petites molécules des polymères. De plus, le rapport  $E/n$  semble être un paramètre essentiel pour obtenir un taux de pulvérisation élevé.

#### I.3.4. Conclusion

Les différentes conditions canons ioniques à clusters d'argon peuvent en première approximation être identifiées via le rapport  $E/n$  de la source  $Ar_n^+$ . Toutefois, les simulations réalisées sur l'impact des ions ont montré que le taux de pulvérisation est d'autant plus élevé que la taille des clusters est grande. Elles ont également révélé que le rapport  $E/n$  doit être diminué afin de réduire l'endommagement des surfaces analysées. De plus, il a été mis en lumière que le rapport  $E/n$  choisi peut aussi avoir un rôle dans les effets de la pulvérisation telle que la rugosité. Enfin, des travaux récents ont permis d'établir une relation entre le type de matériaux et le taux de pulvérisation. Les résultats de M.P. Seah ont notamment montré deux aspects dans son modèle prédictif, d'une part que le taux de pulvérisation est divisé par 1000 pour les matériaux inorganiques et d'autre part que le type de matériaux organiques peut être identifié par l'évolution du taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome.

Dans ce contexte, nous nous proposons tout d'abord d'exploiter le modèle prédictif pour comparer les résultats obtenus sur nos matériaux organiques d'intérêt et lorsque nous le



pourrons de comparer nos résultats avec les données de la littérature. Puis nous tenterons d'identifier d'éventuels effets dus au rapport E/n sur l'endommagement physique et chimique des matériaux organiques analysés. Enfin, nous comparerons les performances de la pulvérisation par le canon ionique à clusters d'argon à d'autres types de canon ionique déjà utilisés pour l'analyse de matériaux organiques. Cette approche a notamment fait l'objet d'études sur des multicouches organiques [99, 100].

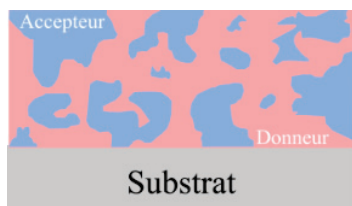
#### **I.4. Matériaux et structures de l'électronique organique étudiés dans ce travail de thèse et intérêt pour l'analyse ToF-SIMS à clusters d'argon**

Comme il a été détaillé dans la section I.1.3, l'utilisation à plus grande échelle des dispositifs utilisés en électronique organique requiert la levée d'un certain nombre de verrous technologiques. Les principales causes de ces restrictions sont associées à la dégradation des propriétés des matériaux et à la conception des structures. De nombreuses expérimentations ont ainsi été effectuées, aussi bien sur le plan de la durée de vie, que sur celui des structures afin d'améliorer les composants de l'électronique organique, ce qui a conduit à l'utilisation et à l'étude d'une grande variété de structures et de matériaux. Parmi le panel des dispositifs émergents, une sélection des structures et des matériaux a été réalisée durant ce travail de thèse dans l'objectif de répondre aux problématiques les plus en vue (dégradation, structures complexes) de ce domaine d'application. Les différents matériaux et structures seront successivement présentés du point de vue de leurs intérêts pour la science des matériaux et pour l'amélioration des composants, puis considérés également en matière d'intérêt qu'ils représentent pour la caractérisation ToF-SIMS la plus récente, suite à l'intégration de la source d'ions à clusters d'argon. Nous avons en effet également mis en évidence tout le potentiel de l'utilisation de telles sources (voir I.3.3) mais beaucoup reste à comprendre au niveau de son utilisation et nous indiquons ici combien les échantillons étudiés durant ce travail de thèse sont particulièrement utiles dans ce contexte de développement de connaissances au niveau de l'analyse ToF-SIMS avec cluster d'argon.

##### **I.4.1. Structures photovoltaïques et photodiodes organiques**

Depuis une trentaine d'années, un effort de recherche significatif a été consacré au développement des énergies renouvelables et en particulier de l'énergie solaire. Le secteur photovoltaïque bénéficie des nombreux avantages de l'énergie solaire (non polluante et inépuisable). Toutefois, l'industrialisation des dispositifs photovoltaïques reste grandement handicapée par certaines contraintes. La quantité d'énergie nécessaire à leur fabrication a longtemps excédé l'énergie générée pendant l'ensemble de la durée de vie des dispositifs. Il faut également noter qu'elles nécessitent l'utilisation de produits à proscrire (bains d'acide chlorhydrique, soude, solvants, composés fluorés, silanes ...) lors de leur fabrication. Le dernier argument qui a freiné le déploiement des technologies photovoltaïques est le coût de revient,

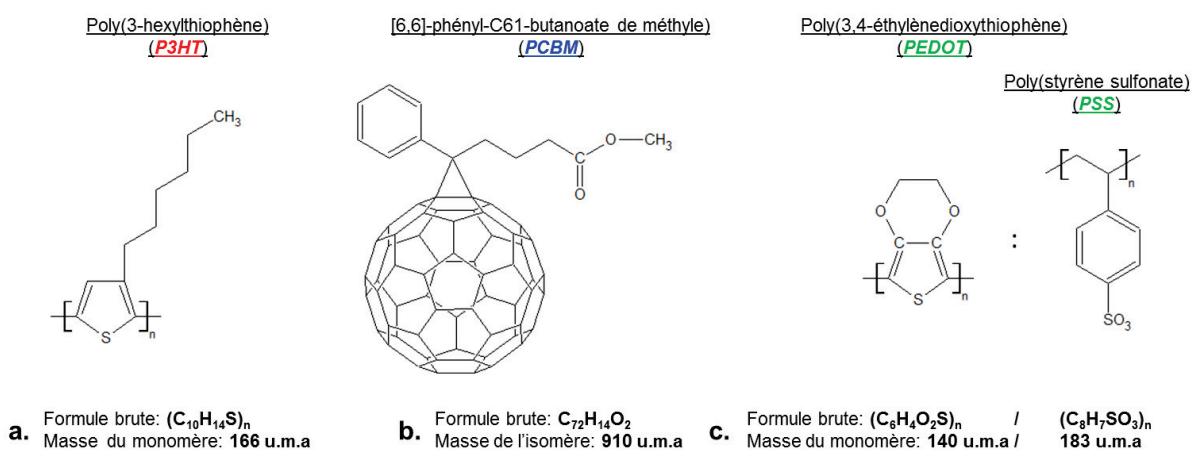
très supérieur à d'autres sources d'énergie comme le nucléaire. L'émergence de solutions alternatives a notamment conduit à l'étude des cellules photovoltaïques organiques.



**Figure I.24.** Schéma d'un film organisé en hétérojonction volumique

Parmi les différentes architectures utilisées dans les empilements photovoltaïques, les hétérojonctions de type volumique ont la particularité de s'assembler en différentes phases composées d'un matériau accepteur ou d'un matériau donneur (figure I.24) avec des tailles de domaines variables (d'environ 10 nm à quelques  $\mu\text{m}$  de diamètre) [101].

Dans ce travail de thèse, une étude spécifique a été menée sur les diverses couches du composant. Le principal attrait d'un tel dispositif réside dans l'architecture multicouche avec des matériaux de différentes fonctionnalités. En effet, au cœur de l'empilement se situe la couche d'hétérojonction (voir figure I.10).



**Figure I.25.** Structure chimique de matériaux organiques présents dans une OPV (organic photovoltaïc). (a) structure chimique du polymère accepteur P3HT (poly(3-hexylthiophène)), (b) structure chimique du polymère donneur PCBM ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle) et (c) structure chimique des polymères PEDOT:PSS (poly(3,3-éthylènedioxythiophène):(poly(styrène sulfonate))

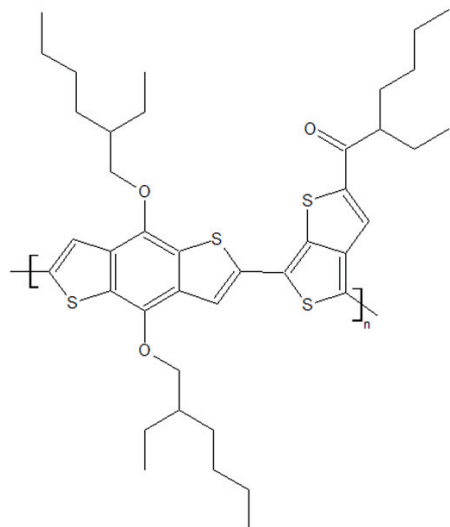
Dans la littérature, le couple accepteur-donneur de référence est constitué de deux polymères, le poly(3-hexylthiophène) et le [6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle **P3HT:PCBM** (figure I.25.a et I.25.b) [102]. Une couche constituée d'un mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène sulfonate) **PEDOT:PSS** (figure I.25.c) peut également être utilisée comme couche de conduction (donneur d'électrons) ou pour réaliser des électrodes transparentes [103]. A cette fin, ils ont été exclusivement étudiés pour comprendre l'interaction du faisceau d'ions lors de l'analyse ToF-SIMS avec cluster d'Argon pour ces différents types de matériaux.

En parallèle, un film de PEDOT:PSS comme couche de transport de trous a été étudié. Le PEDOT:PSS a en effet posé des problèmes de fiabilité dus à la dégradation du complexe moléculaire sous l'effet des rayons ultraviolets ainsi que lors d'une élévation importante de la température ou de l'humidité. [104]. La solution de remplacement a été mise en œuvre via le



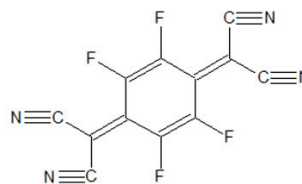
dopage moléculaire d'une couche polymère, ceci permettant d'assurer un contact ohmique avec la couche active et d'améliorer la conductivité des trous lors de l'extraction des charges [105].

Poly[(4,8-bis-(2-éthylhexyloxy)-benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène)-2,6-diyl-alt-(4-(2-éthylhexanoyl)-thiéo[3,4-b]thiophène)-2,6-diyl)]  
(PBDTTT-c)



**a.** Formule brute:  $(C_{40}H_{62}O_3S_4)_n$   
Masse du monomère: 708 u.m.a

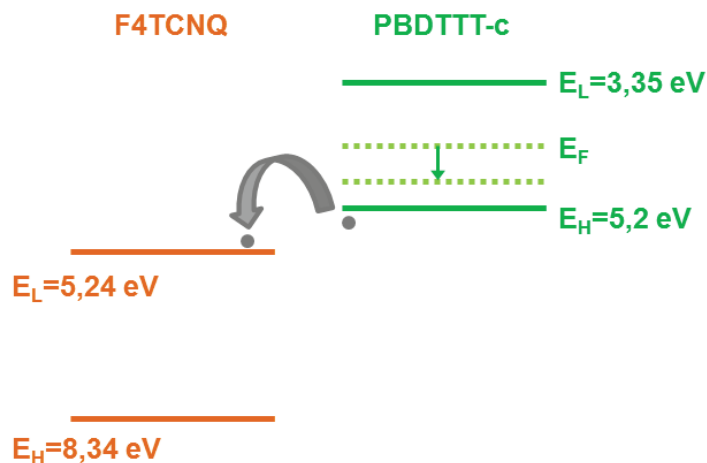
2,3,5,6-Tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane  
(F4TCNQ)



**b.** Formule brute:  $C_{12}F_4N_4$   
Masse ce l'isomère: 276 u.m.a

**Figure I.26.** Structures chimiques du polymère PBDTTT-c (poly[(4,8-bis-(2-éthylhéxyloxy)-benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène)-2,6-diyl-alt-(4-(2-éthylhexanoyl)-thiéo[3,4-b]thiophène)-2,6-diyl)]) et du dopant F4TCNQ, 3,5,6-Tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane)

Le polymère retenu est le PBDTTT-c (poly[(4,8-bis-(2-éthylhéxyloxy)-benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène)-2,6-diyl-alt-(4-(2-éthylhexanoyl)-thiéo[3,4-b]thiophène)-2,6-diyl])). Celui-ci a été dopé avec des petites molécules de F4TCNQ (2,3,5,6-Tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane) représentés en figure I.26. Le dopant connu pour être compatible avec la HOMO du PBDTTT-c (autour de 5,2 eV).



**Figure I.27.** Diagramme d'énergie d'un PBDTTT-c dopé par F4TCNQ

Parmi les dopants présents dans la littérature, de nombreuses études portent sur l'utilisation du F4TCNQ qui possède une LUMO (à 5,24 eV) proche de la HOMO du PBDTTT-c [105]. En pratique, le dopage du polymère assure le transfert d'un électron de la HOMO du polymère vers la LUMO du dopant (figure I.27).

Durant le travail de thèse, P3HT, PCBM et PEDOT:PSS serviront dans un premier temps pour l'étude de la pulvérisation par faisceau d'ions à cluster d'argon. Puis un mélange accepteur/donneur d'électrons, de type hétérojonction volumique, sera étudié afin d'identifier les possibilités et les limites de l'analyse pour des architectures de couches organiques typiques des développements actuels de l'électronique organique. Un film PBDTTT-c dopé par F4TCNQ sera ensuite étudié afin d'identifier la sensibilité de la détection en ToF-SIMS dans un tel système.

#### **I.4.2. Matériaux auto-assemblés comme les copolymères à bloc**

La miniaturisation des dispositifs de la microélectronique a été le moteur d'une progression vers les nanotechnologies. En effet, la réduction des dimensions caractéristiques des composants de la microélectronique se poursuit dans le but d'améliorer à la fois la densité d'intégration et la rapidité des circuits [106]. La recherche de technologies pouvant permettre de repousser les limites de la taille des dispositifs s'est notamment traduite par l'étude des systèmes auto-organisés comme les copolymères à blocs (BCPs) [107]. Ce sujet constitue une approche originale dans la fabrication de nano-objets par voie naturelle. Ces matériaux ont en effet une propriété tout à fait particulière qui est de s'organiser sous forme de réseaux denses d'objets ordonnés au sein de films minces. La dimension des réseaux organisés étant de 5 à 50 nm, l'intégration des copolymères à blocs dans la lithographie des semi-conducteurs est devenue un enjeu majeur des développements récents en microélectronique.

Les copolymères à blocs peuvent être obtenus à partir d'une polymérisation anionique à l'aide d'amorceurs. Le choix des paramètres tels que la concentration des polymères et la quantité d'amorceurs introduite font évoluer la longueur des chaînes et conditionnent la dimension de chacun des blocs. La nature des copolymères à blocs est de s'auto-organiser selon des réseaux denses de nano-objets par un processus de micro-séparation de phases. Le principe d'auto-organisation de ce matériau peut s'expliquer par la thermodynamique des mélanges polymères et le diagramme de phase ordre-désordre tel que décrit par Y-C. Tseng [108]

Les copolymères à blocs étudiés pour les développements actuels sont des copolymères diblocs, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de deux chaînes polymères chimiquement distinctes reliées entre elles en un ou plusieurs points de jonctions par des liaisons covalentes ou non-covalentes. En raison de l'immiscibilité intrinsèque des segments, les copolymères à blocs sont contraints à une séparation en micro-phases dans des films minces. Il en résulte la formation de différents types de morphologies avec des tailles de domaines variables (d'environ 10 à 100 nm de diamètre).

Dans ce travail de thèse, un intérêt particulier a été porté aux copolymères di-blocs PS-*b*-PMMA. Au CEA-LETI, ce système est principalement développé pour les applications de la lithographie (une des étapes essentielles des procédés de fabrication en microélectronique). Parmi leurs nombreuses propriétés, leurs capacités d'organisation en nanostructures bien définies (périodicité et taille ajustable, voir IV.2) offrent de multiples possibilités en lithographie. Ces structures très diverses constituent également des substrats de choix pour l'étude des possibilités de la technique ToF-SIMS avec cluster d'argon en comparaison avec l'analyse avec des canons ioniques plus classiques.

Du point de vue analytique, le polystyrène (PS) et le poly (méthyl méthacrylate) (PMMA) forment une paire idéale à bien des égards. Leurs compositions chimiques distinctes (figure I.28) permettent d'obtenir des signatures spectroscopiques spécifiques.

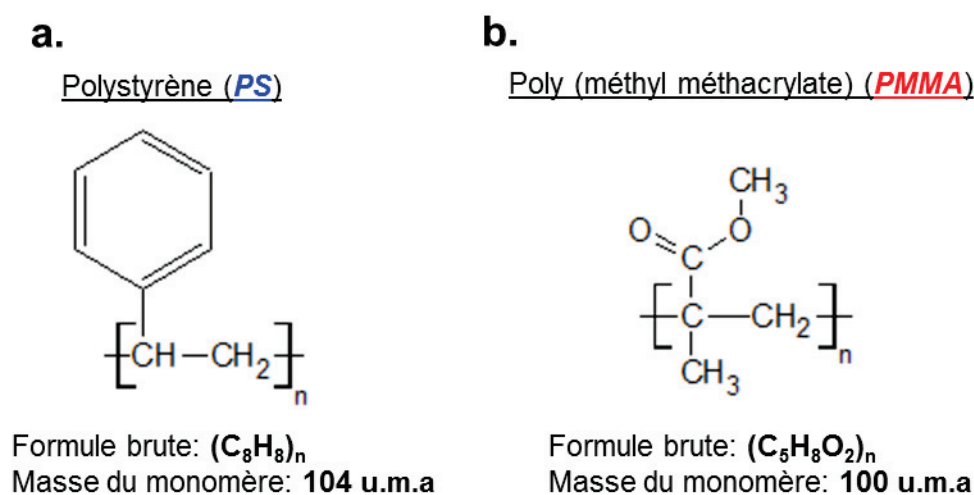


Figure I.28. (a) Structure chimique du PS et (b) du PMMA

En outre, ces deux matériaux apparaissent comme des références judicieuses pour l'étude des matériaux organiques par ToF-SIMS. De nombreux travaux ont démontré des effets sous l'irradiation du faisceau d'ions primaires. Il a été notamment mis en évidence des effets de réticulation et de dépolymérisation, tels qu'illustrés respectivement pour le PS et le PMMA en figure I.29.

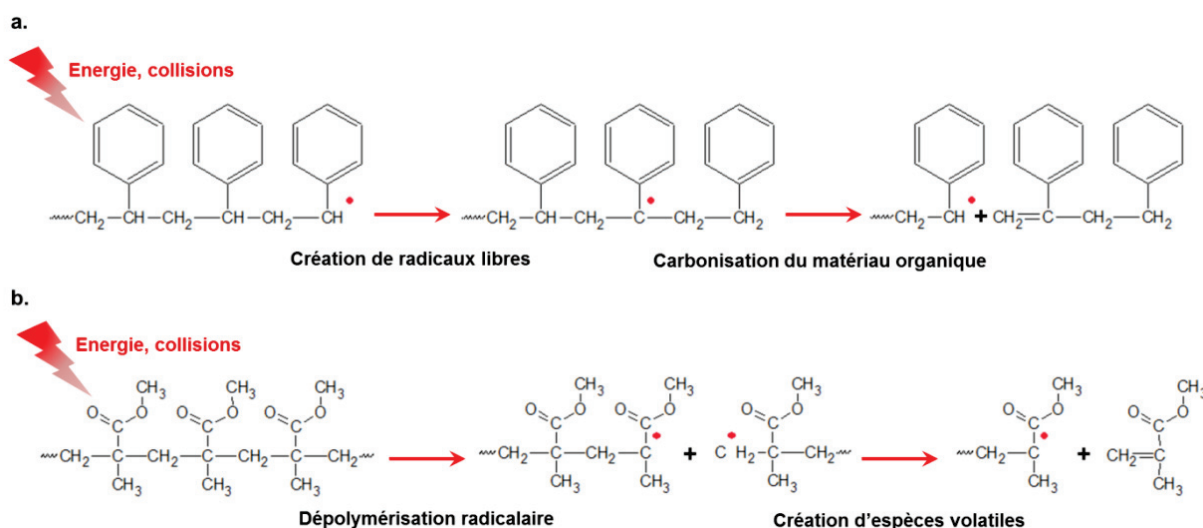


Figure I.29. (a) Schéma d'une réaction de réticulation sous faisceau d'ions illustrée pour le PS. (b) Schéma d'une réaction de dépolymérisation sous faisceau d'ions lors du bombardement du PMMA

Ces réactions associées au bombardement par faisceau d'ions de polymères entraînent essentiellement la formation de radicaux libres ainsi que la perte d'hydrogène et d'oxygène. Cela conduit principalement à l'obtention d'une information chimique erronée lors du profil en profondeur.

Un travail antérieur a mis en évidence l'intérêt du césium à basse énergie pour l'analyse par profil en profondeur de tels matériaux et a permis de comprendre l'interaction du césium avec les matériaux organiques [91, 92]. Peu après, une nouvelle source d'ions fullerène ( $C_{60}^{++}$ ) a été développée pour l'analyse de films organiques [84]. Bien que la pulvérisation par un faisceau d'ions  $C_{60}^{++}$  provoque la réticulation des polymères, une solution a montré que l'utilisation d'un flux d'oxyde nitrique gazeux peut empêcher cette réaction, et a notamment rendu possible le profil en profondeur des films de polystyrène [85].

Dans ce contexte, les polymères PS et PMMA serviront de matériaux de référence pour l'étude de la pulvérisation par faisceau d'ions à cluster d'argon. Ensuite, des études par profil en profondeur seront menées sur des BCPs PS-*b*-PMMA. L'influence de la nature du faisceau d'ions sera ainsi évaluée à travers la comparaison de trois types de faisceaux d'ions tels que l'utilisation d'un faisceau à basse énergie  $Cs^+$ , un faisceau d'ions  $C_{60}^{++}$  et un faisceau d'ions à cluster d'argon. En parallèle, une étude s'intéressera aux effets potentiels de l'organisation des blocs sur l'analyse par profil en profondeur de BCPs PS-*b*-PMMA.

### I.4.3. Diodes électroluminescentes organiques

Les dispositifs OLED (organic light emitting diodes) sont un parfait exemple d'architecture multicouche. La plupart des OLED peuvent se décrire en deux parties : la première, correspondant à un empilement complexe de matériaux organiques, constitue la part active du dispositif [9] ; la seconde, représentant la partie supérieure de la diode, est composée d'une électrode et peut aussi comporter une encapsulation [109]. Ces deux parties sont principalement constituées de matériaux inorganiques.

L'intégration des dispositifs OLED à ce travail de recherche est apparue indispensable du fait de leur importance dans les développements actuels mais aussi pour l'intérêt présenté dans le cadre de l'étude en profondeur par ToF-SIMS de matériaux organiques. En effet, leurs structures multicouches ainsi que leur architecture hybride inorganique/organique posent de nombreux défis du point de vue analytique.

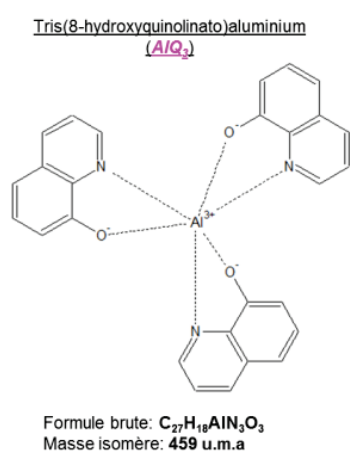


Figure I.30. Structure chimique de la molécule AlQ<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinolino)aluminium)

En prologue à l'analyse d'un dispositif complet, un système modèle constitué d'un seul film organique a été sélectionné. Le matériau privilégié a été une petite molécule d'AlQ<sub>3</sub> (tris(8-hydroxyquinolino)aluminium) représentée en figure I.30. Connue dans le domaine des OLED, l'AlQ<sub>3</sub> a la particularité d'être fluorescente sous l'effet des rayons UV [110]. Cette propriété de luminescence se trouve altérée lors de l'exposition des molécules organiques aux gaz oxydants de l'atmosphère comme H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>. La perte de fluorescence qui en résulte est principalement liée à la dégradation de la molécule [111].

Un des technologies principalement mises en œuvre dans ce contexte est celle de l'encapsulation du film par des matériaux à faible taux de perméabilité aux gaz [112]. Des études réalisées sur la stabilité du film AlQ<sub>3</sub> encapsulé ont conduit au dépôt d'une simple barrière d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [113]. L'évolution des technologies d'encapsulation a conduit par la suite à proposer l'utilisation d'une double barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub> [114].

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'AlQ<sub>3</sub> servira dans un premier temps pour l'étude de la pulvérisation par faisceau d'ions à cluster d'Argon. Ensuite, des études de profil en profondeur seront menées sur l'AlQ<sub>3</sub> encapsulé et le même après avoir été soumis à un vieillissement environnemental. La dégradation sera plus spécifiquement étudiée. A l'issue de ces études, une méthode analytique sera proposée pour le profil en profondeur d'hybrides inorganique/organique. Elle sera appliquée au cas de l'empilement AlQ<sub>3</sub> encapsulé puis sur une OLED complète.

## I.5. Orientation du travail de thèse

L'objectif de cette thèse est double. Outre les informations que la caractérisation ToF-SIMS pourra apporter au niveau des structures analysées (copolymères à blocs, photodiodes organiques, diodes électroluminescentes organiques), il s'agit dans ce travail d'étudier de manière précise les potentialités de l'utilisation de la source d'ions à cluster d'argon dans un ToF-SIMS (acquisition de spectres et de profils en profondeur). Les chapitres suivants décriront les résultats correspondant à ce double objectif. Dans un premier temps, l'optimisation des paramètres expérimentaux de la spectrométrie ToF-SIMS avec la source d'ions à cluster d'argon pour les applications en électronique organique sera présentée. Dans un second temps, les principaux résultats obtenus sur les différentes structures correspondant aux applications de l'électronique organique seront détaillés et discutés en fonction des problématiques analytiques qu'ils représentaient. L'utilisation d'une nouvelle source d'ions soulève néanmoins de nombreuses interrogations. L'intégration des ions à cluster d'argon s'inscrit comme une source idéale pour l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques mais il est nécessaire d'en établir les possibilités et les limitations par rapport aux sources d'ions actuellement les plus répandues.

Dans le chapitre III, cette comparaison sera d'abord menée au niveau de l'acquisition de spectres ToF-SIMS sur différents matériaux organiques. Une étude comparative sera ensuite réalisée sur les effets de la nature des ions de pulvérisation afin d'évaluer la pertinence de la source à cluster d'argon pour un profil en profondeur. Pour cela, nous observerons les effets de la taille et de l'énergie des clusters sur le taux de pulvérisation et la formation des ions fragments et moléculaires durant le profil en profondeur de matériaux organiques. Puis une étude sera menée sur des systèmes multi-phases de type copolymères à blocs en utilisant une source  $\text{Cs}^+$  à très-basse énergie (250 eV), une source de  $\text{C}_{60}^{++}$  accessible via une collaboration avec le professeur A. Licciardello (Université de Catane, Italie) et la source d'ions à cluster d'argon. En complément, un modèle géométrique sera développé afin de simuler le profil en profondeur de copolymères à bloc PS-*b*-PMMA pour permettre de comprendre l'effet de la source d'ions à cluster d'argon.

Dans le chapitre IV, l'étude d'un certain nombre de problématiques de l'électronique organique sera effectuée. Tout d'abord, une première étude concernera l'analyse ToF-SIMS de mélange organique afin d'aborder les possibilités et les limites de l'analyse pour des architectures de couches organiques typiques des développements actuels de l'électronique organique. Ensuite un intérêt sera porté à l'étude d'un système de copolymères à bloc. En premier lieu, une étude sera menée sur différentes morphologies de copolymère afin de déceler d'éventuels effets dus à l'analyse ToF-SIMS. Elle sera suivie d'une investigation sur les effets de l'épaisseur et de la durée du recuit au niveau de l'organisation des copolymères à bloc cylindrique. Pour aborder l'étude de composants de l'électronique organique, un intérêt particulier sera porté aux profils en profondeur d'un empilement inorganique/organique et d'un composant de type OLED. Enfin, une dernière étude présentera les effets du vieillissement et l'efficacité d'une encapsulation de l'empilement inorganique/organique.



## Bibliographie

- [1] F. Michel, V. Jean-Pierre, "*Polymérisation*", *Techniques de l'ingénieur Plastochimie et analyse physico-chimique, base documentaire : TIB139DUO*, (2009).
- [2] D. Pierre, S. Isabelle, "*Les cellules photovoltaïques organiques*", *Techniques de l'ingénieur Systèmes électriques pour énergies renouvelables, base documentaire : TIB248DUO*, (2004).
- [3] F. Li, A. Nathan, Y. Wu, B. S. Ong, "*Organic Thin Film Transistor Integration: A Hybrid Approach*", *Wiley*, (2011).
- [4] J. M. Shaw, P. F. Seidler, "*Organic electronics: Introduction*", *IBM Journal of Research and Development*, 45, 3, (2001).
- [5] [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2000/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/). (05/2015)
- [6] G. W. Hyung, D. H. Lee, H. W. Lee, Y. H. Kim, S. J. Lee, J. R. Koo, W. Y. Kim, Y. K. Kim, "*Bottom-emission organic light-emitting diodes using semitransparent anode electrode by O<sub>2</sub> plasma*", *Organic Electronics*, 13, 2594, (2012).
- [7] G. W. Hyung, J. Park, J.-R. Koo, S. J. Lee, H. W. Lee, Y. H. Kim, W. Y. Kim, Y. K. Kim, "*Flexible Top-Emitting Organic Light-Emitting Diodes Using Semi-Transparent Multi-Metal Layers*", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 5444, (2012).
- [8] R. Podel, J. H. Kwon, "*High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure*", (2011).
- [9] S. Reineke, M. Thomschke, B. Lüssem, K. Leo, "*White organic light-emitting diodes: Status and perspective*", *Reviews of Modern Physics*, 85, 1245, (2013).
- [10] U.S. department of energy, "*Multi-Year Program Plan*", page 38, 2012, [http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl\\_mypp2012\\_web.pdf](http://apps1.eere.energy.gov/buildings/publications/pdfs/ssl/ssl_mypp2012_web.pdf). (05/2015)
- [11] M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, "*Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells*", *Progress in Polymer Science*, 38, 1929, (2013).
- [12] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozlowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N. S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, "*Organic p-i-n solar cells*", *Applied Physics A*, 79, 1, (2004).
- [13] National Center for Photovoltaics (NREL), 2014, [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg). (05/2015)
- [14] C. Reese, M. Roberts, M.-m. Ling, Z. Bao, "*Organic thin film transistors*", *Materials Today*, 7, 20, (2004).
- [15] H. Klauk, "*Organic thin-film transistors*", *Chemical Society Reviews*, Volume 39, pages 2643, (2010).
- [16] C. Stéphane, M. Tony, "*Technologies d'encapsulation avancées pour l'électronique organique*", *Techniques de l'ingénieur Innovations en matériaux avancés*, (2014).
- [17] J. Goldstein, "*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*", *Springer US*, (2003).
- [18] B. C. Smith, "*Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Second Edition*", *CRC Press*, (2011).
- [19] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, "*Introductory Raman Spectroscopy*", *Elsevier Science*, (2012).
- [20] J. F. Watts, J. Wolstenholme, "*An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*", *Wiley*, (2003).

- [21] P. van der Heide, "*Secondary Ion Mass Spectrometry: An Introduction to Principles and Practices*", Wiley, (2014).
- [22] J. C. Vickerman, J. C. V. D. Briggs, D. Briggs, "*ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*", IM Publications, (2013).
- [23] D. B. Williams, C. B. Carter, "*Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*", Springer, (2009).
- [24] D. Bonnell, "*Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*", Wiley, (2000).
- [25] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael, "*TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage*", MRS Bulletin, 32, 400, (2007).
- [26] B. Ohlsson, B. Törnell, "*The use of RuO<sub>4</sub> in studies of polymer blends by scanning electron microscopy*", Journal of Applied Polymer Science, 41, 1189, (1990).
- [27] J. J. Thomson, "*LXXXIII. Rays of positive electricity*", Philosophical Magazine Series 6, 20, 752, (1910).
- [28] F. L. Arnot, J. C. Milligan, "*A New Process of Negative Ion Formation*", Vol. 156, (1936).
- [29] S. Becker, "*Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*", Wiley, (2008).
- [30] R. F. K. Herzog, F. P. Viehböck, "*Ion Source for Mass Spectrography*", Physical Review, 76, 855, (1949).
- [31] H. Liebl, "*Ion Microprobe Mass Analyzer*", Journal of Applied Physics, 38, (1967).
- [32] H. W. Werner, "*Theoretical and experimental aspects of secondary ion mass spectrometry*", Vacuum, 24, 493, (1974).
- [33] R. S. Castaing, G. J., "*Optique corpusculaire—premiers essais de microanalyse par émission ionique secondaire*", Microscopie 1, 395, (1962).
- [34] K. Wittmaack, "*Pre-equilibrium variation of the secondary ion yield*", International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 17, 39, (1975).
- [35] C. W. Magee, W. L. Harrington, R. E. Honig, "*Secondary ion quadrupole mass spectrometer for depth profiling—design and performance evaluation*", Review of Scientific Instruments 49, (1978).
- [36] A. Benninghoven, "*Observing surface oxidation of molybdenum with the statical method of secondary ion mass spectroscopy*", Chemical Physics Letters, 6, 626, (1970).
- [37] H. A. Storms, K. F. Brown, J. D. Stein, "*Evaluation of a cesium positive ion source for secondary ion mass spectrometry*", Analytical Chemistry, 49, 2023, (1977).
- [38] G. Nagy, A. V. Walker, "*Enhanced secondary ion emission with a bismuth cluster ion source*", International Journal of Mass Spectrometry, 262, 144, (2007).
- [39] A. G. Shard, F. M. Green, I. S. Gilmore, "*C60 ion sputtering of layered organic materials*", Applied Surface Science, 255, 962, (2008).
- [40] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, "*Materials processing by gas cluster ion beams*", Materials Science and Engineering: R: Reports, 34, (2001).
- [41] A. Brown, J. C. Vickerman, "*A comparison of positive and negative ion static SIMS spectra of polymer surfaces*", Surface and Interface Analysis, 8, 75, (1986).
- [42] V. I. K. B.A. Mamyrin, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin, "*The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution*", JETP, 37, 45, (1973).



- [43] W. Hofer, in *Sputtering by Particle Bombardment III*, Vol. 64 (Eds.: R. Behrisch, K. Wittmaack), Springer Berlin Heidelberg, **1991**, pp. 15.
- [44] K. Wittmaack, in *Sputtering by Particle Bombardment III*, Vol. 64 (Eds.: R. Behrisch, K. Wittmaack), Springer Berlin Heidelberg, **1991**, pp. 161.
- [45] G. Betz, R. Dobrozemsky, F. P. Viehböck, N. Tijdschr, *Vacuum Tech.*, Vol. 8, (**1970**).
- [46] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", *Physical Review*, 184, 383, (**1969**).
- [47] H. H. Andersen, H. L. Bay, "Nonlinear effects in heavy-ion sputtering", *Journal of Applied Physics*, 45, (**1974**).
- [48] Y. Yamamoto, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, J. Matsuo, "Ion-induced damage evaluation with Ar cluster ion beams", *Surface and Interface Analysis*, 45, 167, (**2013**).
- [49] C. M. Mahoney, A. J. Fahey, G. Gillen, "Temperature-Controlled Depth Profiling of Poly(methyl methacrylate) Using Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry. I. Investigation of Depth Profile Characteristics", *Analytical Chemistry*, 79, 828, (**2006**).
- [50] P. Sjövall, D. Rading, S. Ray, L. Yang, A. G. Shard, "Sample Cooling or Rotation Improves C60 Organic Depth Profiles of Multilayered Reference Samples: Results from a VAMAS Interlaboratory Study", *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 769, (**2010**).
- [51] K. Wittmaack, "Unravelling the secrets of Cs controlled secondary ion formation: Evidence of the dominance of site specific surface chemistry, alloying and ionic bonding", *Surface Science Reports*, 68, 108, (**2013**).
- [52] J. Michl, "Secondary ion mass spectrometry of low-temperature solids", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 53, 255, (**1983**).
- [53] R. G. Cooks, K. L. Busch, "Matrix effects, internal energies and MS/MS spectra of molecular ions sputtered from surfaces", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, 53, 111, (**1983**).
- [54] P. T. Murray, J. W. Rabalais, "Ejection dynamics and electronic processes governing secondary particle emission in SIMS", *Journal of the American Chemical Society*, 103, 1007, (**1981**).
- [55] A. Benninghoven, in *Ion Formation from Organic Solids*, Vol. 25 (Ed.: A. Benninghoven), Springer Berlin Heidelberg, **1983**, pp. 64.
- [56] B. J. Garrison, A. Delcorte, K. D. Krantzman, "Molecule Liftoff from Surfaces", *Accounts of Chemical Research*, 33, 69, (**2000**).
- [57] A. Delcorte, "Organic surfaces excited by low-energy ions: atomic collisions, molecular desorption and buckminsterfullerenes", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3395, (**2005**).
- [58] B. J. Garrison, Z. Postawa, "Computational view of surface based organic mass spectrometry", *Mass Spectrometry Reviews*, 27, 289, (**2008**).
- [59] A. Delcorte, B. G. Segda, "ToF-SIMS analyses of polystyrene and dibenzanthracene: evidence for fragmentation and metastable decay processes in molecular secondary ion emission", *Surface Science*, Volume 381, 18, (**1997**).
- [60] A. Delcorte, P. Bertrand, B. J. Garrison, "Collision Cascade and Sputtering Process in a Polymer", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 9474, (**2001**).
- [61] A. G. Shard, S. J. Spencer, S. A. Smith, R. Havelund, I. S. Gilmore, "The matrix effect in organic secondary ion mass spectrometry", *International Journal of Mass Spectrometry*, 377, 599, (**2015**).

- [62] R. Chatterjee, D. E. Riederer, Z. Postawa, N. Winograd, "*Coverage-Dependent Molecular Ejection from Ion-Bombarded C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Ag{111}*", The Journal of Physical Chemistry B, 102, 4176, (1998).
- [63] L. D. Detter, O. W. Hand, R. G. Cooks, R. A. Walton, "*Interfacial chemical reactions accompanying desorption ionization mass spectrometry*", Mass Spectrometry Reviews, 7, 465, (1988).
- [64] B. Berghmans, B. Van Daele, L. Geenen, T. Conard, A. Franquet, W. Vandervorst, "*Cesium near-surface concentration in low energy, negative mode dynamic SIMS*", Applied Surface Science, 255, 1316, (2008).
- [65] J. C. Vickerman, "*Secondary ion mass spectrometry—basic concepts, instrumental aspects, applications and trends. A. BENNINGHOVEN, F. G. RUDENAUER and H. W. WERNER, Wiley, New York, 1987, 1277 pages*", Surface and Interface Analysis, 10, 435, (1987).
- [66] K. Wittmaack, "*Mechanism of MCs<sup>+</sup> formation in Cs based secondary ion mass spectrometry*", Surface Science, 606, L18, (2012).
- [67] in *Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, Vol. 146*, Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 153.
- [68] P. Williams, "*The sputtering process and sputtered ion emission*", Surface Science, 90, 588, (1979).
- [69] in *Low-Energy Ion Irradiation of Solid Surfaces, Vol. 146*, Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 205.
- [70] A. Delcorte, P. Bertrand, "*Sputtering of parent-like ions from large organic adsorbates on metals under keV ion bombardment*", Surface Science, 412–413, 97, (1998).
- [71] H. Grade, N. Winograd, R. G. Cooks, "*Cationization of organic molecules in secondary ion mass spectrometry*", Journal of the American Chemical Society, 99, 7725, (1977).
- [72] N. Mine, B. Douhard, J. Brison, L. Houssiau, "*Molecular depth-profiling of polycarbonate with low-energy Cs<sup>+</sup> ions*", Rapid Communications in Mass Spectrometry, 21, 2680, (2007).
- [73] R. J. Young, "*P. D. Prewett and G. L. R. Mair Focused Ion Beams from Liquid Metal Ion Sources Research Studies Press. 344pp; Price £52.50; \$108.70. ISBN 0863 80120X, Wiley 0471 930881. (1991)*", Surface and Interface Analysis, 18, 377, (1992).
- [74] M. Benguerba, A. Brunelle, S. Della-Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. Le Beyec, M. G. Blain, E. A. Schweikert, G. B. Assayag, P. Sudraud, "*Impact of slow gold clusters on various solids: nonlinear effects in secondary ion emission*", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 62, 8, (1991).
- [75] D. Touboul, F. Kollmer, E. Niehuis, A. Brunelle, O. Laprévote, "*Improvement of biological time-of-flight-secondary ion mass spectrometry imaging with a bismuth cluster ion source*", Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 16, 1608, (2005).
- [76] R. Ogaki, F. M. Green, S. Li, M. Vert, M. R. Alexander, I. S. Gilmore, M. C. Davies, "*A comparison of the static SIMS and G-SIMS spectra of biodegradable homopolyesters*", Surface and Interface Analysis, 40, 1202, (2008).
- [77] G. Gillen, D. S. Simons, P. Williams, "*Molecular ion imaging and dynamic secondary-ion mass spectrometry of organic compounds*", Analytical Chemistry, 62, 2122, (1990).
- [78] K. E. Ryan, I. A. Wojciechowski, B. J. Garrison, "*Reaction Dynamics Following keV Cluster Bombardment*", The Journal of Physical Chemistry C, 111, 12822, (2007).

- [79] S. Ninomiya, T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, "*High-intensity Si cluster ion emission from a silicon target bombarded with large Ar cluster ions*", Applied Surface Science, 252, 6550, (2006).
- [80] S. Ninomiya, T. Aoki, T. Seki, J. Matsuo, "*Secondary ion measurements for oxygen cluster ion SIMS*", Applied Surface Science, 252, 7290, (2006).
- [81] S. Sheraz, A. Barber, I. Berrueta Razo, J. S. Fletcher, N. P. Lockyer, J. C. Vickerman, "*Prospect of increasing secondary ion yields in ToF-SIMS using water cluster primary ion beams*", Surface and Interface Analysis, 46, 51, (2014).
- [82] G. Gillen, M. Walker, P. Thompson, J. Bennett, "*Use of an polyatomic primary ion beam for ultrashallow depth profiling on an ion microscope secondary ion mass spectroscopy instrument*", Journal of Vacuum Science & Technology B 18, 503, (2000).
- [83] J. Cheng, N. Winograd, "*Depth Profiling of Peptide Films with TOF-SIMS and a C60 Probe*", Analytical Chemistry, 77, 3651, (2005).
- [84] R. Möllers, N. Tuccitto, V. Torrisi, E. Niehuis, A. Licciardello, "*Chemical effects in C60 irradiation of polymers*", Applied Surface Science, 252, 6509, (2006).
- [85] R. Havelund, A. Licciardello, J. Bailey, N. Tuccitto, D. Sapuppo, I. S. Gilmore, J. S. Sharp, J. L. S. Lee, T. Mouhib, A. Delcorte, "*Improving Secondary Ion Mass Spectrometry C60n+ Sputter Depth Profiling of Challenging Polymers with Nitric Oxide Gas Dosing*", Analytical Chemistry, 85, 5064, (2013).
- [86] N. D. Tuccitto, I.; Spampinato, V.; Licciardello, A, in *17<sup>th</sup> International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry*, Toronto, Canada, 2009.
- [87] M. Nakagiri, N. Toyoda, I. Yamada, "*X-ray photoelectron spectroscopy analysis of organic materials irradiated with gas cluster ion beam*", AIP Conference Proceedings, 1321, 321, (2011).
- [88] J. Matsuo, S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, "*What size of cluster is most appropriate for SIMS?*", Applied Surface Science, 255, 1235, (2008).
- [89] A. G. Shard, R. Havelund, M. P. Seah, "*Argon cluster ion beams for organic depth profiling: Results from a VAMAS interlaboratory study*", Analytical Chemistry, 84, 7865, (2012).
- [90] L. Houssiau, B. Douhard, "*Molecular depth profiling of polymers with very low energy ions*", Applied Surface Science, Volume 255, 970, (2008).
- [91] L. Houssiau, N. Mine, "*Molecular depth profiling of polymers with very low energy reactive ions*", Surface and Interface Analysis, Volume 42, 1402, (2010).
- [92] L. Houssiau, N. Mine, "*Molecular depth profiling with reactive ions, or why chemistry matters in sputtering*", Surface and Interface Analysis, Volume 43, 146, (2011).
- [93] M. S. Wagner, "*Molecular Depth Profiling of Multilayer Polymer Films Using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*", Analytical Chemistry, Volume 77, 911, (2004).
- [94] M. S. Wagner, D. J. Graham, "*Maximizing information obtained from secondary ion mass spectra of organic thin films using multivariate analysis*", Surface Science, Volume 570, 78, (2004).
- [95] J. L. S. Lee, I. S. Gilmore, M. P. Seah, "*Quantification and methodology issues in multivariate analysis of ToF-SIMS data for mixed organic systems*", Surface and Interface Analysis, 40, 1, (2008).
- [96] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, "*Cluster ion beam process technology*", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 206, 820, (2003).

- [97] J. Matsuo, T. Aoki, *"Recent developments of cluster ion beam technology"*, Satoshi Science, 31, (2010).
- [98] M. P. Seah, *"Universal Equation for Argon Gas Cluster Sputtering Yields"*, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 12622, (2013).
- [99] T. Mouhib, C. Poleunis, N. Wehbe, J. J. Michels, Y. Galagan, L. Houssiau, P. Bertrand, A. Delcorte, *"Molecular depth profiling of organic photovoltaic heterojunction layers by ToF-SIMS: comparative evaluation of three sputtering beams"*, Analyst, 138, 6801, (2013).
- [100] N. Wehbe, T. Tabarrant, J. Brison, T. Mouhib, A. Delcorte, P. Bertrand, R. Moellers, E. Niehuis, L. Houssiau, *"TOF-SIMS depth profiling of multilayer amino-acid films using large Argon cluster  $Ar^+ n$ ,  $C_{60}^+$  and  $Cs^+$  sputtering ions: A comparative study"*, Surface and Interface Analysis, (2012).
- [101] B. Ray, M. A. Alam, *"Random vs regularized OPV: Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering"*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 99, 204, (2012).
- [102] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyns, C. Deibel, J. D'Haen, P. Heremans, J. Poortmans, J. V. Manca, *"P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics"*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 2150, (2006).
- [103] S. W. Tsang, S. C. Tse, K. L. Tong, S. K. So, *"PEDOT:PSS polymeric conducting anode for admittance spectroscopy"*, Organic Electronics, 7, 474, (2006).
- [104] E. Vitoratos, S. Sakkopoulos, E. Dalas, N. Paliatsas, D. Karageorgopoulos, F. Petraki, S. Kennou, S. A. Choulis, *"Thermal degradation mechanisms of PEDOT:PSS"*, Organic Electronics, 10, 61, (2009).
- [105] D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney, A. Salleo, *"The chemical and structural origin of efficient p-type doping in P3HT"*, Organic Electronics, 14, 1330, (2013).
- [106] G. E. MOORE, *"Cramming More Components onto Integrated Circuits"*, PROCEEDINGS OF THE IEEE, 86, 29.
- [107] S.-J. Jeong, J. Y. Kim, B. H. Kim, H.-S. Moon, S. O. Kim, *"Directed self-assembly of block copolymers for next generation nanolithography"*, Materials Today, 16, 468, (2013).
- [108] Y.-C. Tseng, S. B. Darling, *"Block Copolymer Nanostructures for Technology"*, Polymers, Volume 2, 470, (2010).
- [109] A. R. Cho, E. H. Kim, S. Y. Park, L. S. Park, *"Flexible OLED encapsulated with gas barrier film and adhesive gasket"*, Synthetic Metals, 193, 77, (2014).
- [110] K. Thangaraju, P. Amaladass, K. S. Bharathi, A. K. Mohanakrishnan, V. Narayanan, J. Kumar, *"Studies on influence of light on fluorescence of Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum thin films"*, Applied Surface Science, 255, 5760, (2009).
- [111] J. E. Knox, M. D. Halls, H. P. Hratchian, H. Bernhard Schlegel, *"Chemical failure modes of AlQ3-based OLEDs: AlQ3 hydrolysis"*, Physical Chemistry Chemical Physics, 8, 1371, (2006).
- [112] C. Y. Li, B. Wei, Z. K. Hua, H. Zhang, X. F. Li, J. H. Zhang, *"Thin film encapsulation of OLED displays with organic-inorganic composite film"*, Electronic Components and Technology Conference, 2008. ECTC 2008. 58th, 1819, (2008).
- [113] T. Maindron, J.-Y. Simon, *"Stability of 8-hydroxyquinoline aluminum films encapsulated by a single Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier deposited by low temperature atomic layer deposition"*, Thin Solid Films, Volume 520, 6876, (2012).



- [114] C. Jin-Hwan, K. Young-Min, P. Young-Wook, P. Tae-Hyun, J. Jin-Wook, C. Hyun-Ju, S. Eun-Ho, L. Jin-Woo, K. Cheol-Ho, J. Byeong-Kwon, *"Highly conformal SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanolaminate gas-diffusion barriers for large-area flexible electronics applications"*, Nanotechnology, 21, 475203, (2010).



---

---

## CHAPITRE II Matériaux, appareillages et méthodologies

---

---





## Matériaux, appareillages et méthodologies

### Contenus

<b>II.1. MATERIAUX ET STRUCTURES D'INTERET DE L'ELECTRONIQUE ORGANIQUE.....</b>	<b>90</b>
II.1.1. Hétérojonctions volumiques et dopage moléculaire.....	90
II.1.2. Empilements OLED et encapsulation .....	91
II.1.3. Auto-organisation en copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA.....	95
<b>II.2. INSTRUMENTATION TOF-SIMS : APPAREILLAGES .....</b>	<b>99</b>
II.2.1. Sources d'ions primaires.....	102
II.2.2. Analyseur à temps de vol.....	111
II.2.3. Accessoires complémentaires du FIB ToF-SIMS GCIB.....	115
<b>II.3. ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES.....</b>	<b>117</b>
II.3.1. Modes d'acquisition.....	117
II.3.2. Détails sur les conditions expérimentales.....	122
II.3.3. Traitement des données.....	124
<b>II.4. DESCRIPTION DES TECHNIQUES D'ANALYSE COMPLEMENTAIRE.....</b>	<b>127</b>
II.4.1. Méthodes de profilométries mécanique et optique.....	127
II.4.2. Ellipsométrie spectroscopique.....	130
II.4.3. Microscopie électronique à balayage (SEM).....	132
II.4.4. Microscopie à force atomique (AFM).....	133
II.4.5. Spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS).....	135
<b>II.5. CONCLUSION DU CHAPITRE II.....</b>	<b>137</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>138</b>

*Ce chapitre a pour objet de présenter toutes les données expérimentales et les méthodologies suivies durant le travail de thèse. Les caractéristiques des échantillons seront tout d'abord exposées. Les différentes techniques de caractérisation seront ensuite décrites avec tout d'abord l'instrumentation du FIB ToF-SIMS V–GCIB. Des parties spécifiques seront dévolues au traitement de données ainsi qu'à l'optimisation des conditions expérimentales. Enfin, la description de techniques d'analyse complémentaires utilisées dans le cadre du travail de thèse permettra d'établir l'apport de celles-ci dans le travail réalisé.*

## II.1. Matériaux et structures d'intérêt de l'électronique organique

### II.1.1. Hétérojonctions volumiques et dopage moléculaire

Le positionnement des développements sur les structures photovoltaïques et photodiodes dans le contexte actuel de l'électronique organique ainsi que l'intérêt de telles structures pour la caractérisation ToF-SIMS la plus récente suite à l'intégration de la source d'ions à clusters d'argon ont été présentés en I.4.1.

Une première étude a consisté à obtenir des spectres ToF-SIMS des couches minces de référence de P3HT (poly(3-hexylthiophène)), PCBM ([6,6]-phényl-C61-butanoate de méthyle) et PEDOT:PSS (poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate)), en étudiant ensuite l'influence du faisceau de pulvérisation d'ions à clusters d'argon sur les échantillons à base de P3HT et à base de PEDOT:PSS. Ces produits ont été fournis par Merck (Darmstadt, Allemagne).

Tous les films ont été déposés par la méthode de spin-coating sur un substrat de silicium préalablement nettoyé à l'éthanol puis à l'UV ozone durant 10 min. Les échantillons ont ensuite été recuits à 115°C pendant 20 min.

Afin de s'approcher d'une structure de type photodiode, des profils en profondeur ont été réalisés sur une couche active composée d'un mélange OPD\_204 et sur une couche active de type hétérojonction OPD\_204:PCBM. Le matériau OPD\_204 de type accepteur étant un polymère commercial de masse molaire  $M_n = 20,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ , un film du polymère OPD\_204 seul a été déposé par la méthode de spin-coating afin d'en déterminer les pics caractéristiques en ToF-SIMS. La couche active de type hétérojonction OPD\_204:PCBM a été déposée sur du silicium avec un rapport 17:34  $\text{mg.mL}^{-1}$  dans une solution de xylène/tétraline (95% /5% en volume) par spin-coating avant un recuit 5 min à 115°C.

Une dernière étude a concerné la quantification du dopant F4TCNQ (2,3,5,6-Tétrafluoro-7,7,8,8-tétracyanoquinodiméthane) produit par Sigma-Aldrich (Saint-Louis, Etats-Unis) dans du PBDTTT-c (poly[(4,8-bis-(2-éthylhexyloxy)-benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophène)-2,6-diyl-alt-(4-(2-éthylhexanoyl)-thieno[3,4-b]thiophène)-2,6-diyl)]) fourni par Solarmer (Beijing, Chine). Trois échantillons ont été produits : polymère pur et des rapports molaires 0,0014 et 0,23 pour les échantillons dopés. Ici, le rapport molaire désigne le nombre de molécules de F4TCNQ par monomère de PBDTTT-c. Il n'a pas été possible d'obtenir des concentrations plus élevées en F4TCNQ en raison de la limite de solubilité du dopant et des problèmes de diffusion du dopant dans le polymère. Les échantillons ont été dissous séparément dans de l'oxyène puis mis à agiter à 343,15 K pendant 2h. Ils ont ensuite été mélangés suivant les concentrations désirées puis remis sous agitation. Après filtrage à 0,2 microns, ils ont été déposés par spin-coating sur un substrat de silicium puis recuits 10 min à 115°C.

L'épaisseur de l'ensemble des films, dont toutes les caractéristiques sont résumées dans le tableau II.1, a été mesurée grâce à un profilomètre mécanique Alphastep 500 de Tencor (KLA-Tencor, Milpitas, CA, USA).

Tableau II.1. Paramètres et structures des différents échantillons OPVs

Empilement	Epaisseur (nm)	Rapport	Recuit	Temps de recuit (min)	Type d'analyse
Si/ <b>P3HT</b>	251	-	X	20	Spectre / Profil
Si/ <b>PCBM</b>	-	-	X	20	Spectre
Si/ <b>PEDOT:PSS</b>	191	-	X	20	Spectre / Profil
Si/ <b>OPD_204</b>	376	-	X	5	Profil
Si/ <b>OPD_204:PCBM</b>	373	1:2	X	5	Profil
Si/ <b>PBDTTT-c</b>	213	-	X	10	Profil
Si/ <b>PBDTTT-c:F4TCNQ</b>	190	0,0014	X	10	Profil
Si/ <b>PBDTTT-c:F4TCNQ</b>	103	0,023	X	10	Profil

### II.1.2. Empilements OLED et encapsulation

Le positionnement des développements sur les diodes électroluminescentes organiques dans le contexte actuel de l'électronique organique ainsi que l'intérêt de telles structures pour la caractérisation ToF-SIMS la plus récente suite à l'intégration de la source d'ions à clusters d'argon ont été présentés en I.4.2.

Une étude préliminaire a consisté à obtenir des spectres ToF-SIMS d'un film d' $\text{AlQ}_3$ , (tris(8-hydroxyquinolino)aluminium) en étudiant ensuite l'influence du faisceau de pulvérisation d'ions à clusters d'Argon sur l'échantillon composé d' $\text{AlQ}_3$  conservé sous atmosphère neutre.

#### Empilement

Les films d' $\text{AlQ}_3$  ont été déposés sur des wafers de silicium de 200 mm de diamètre par un dépôt sous vide. L'ensemble du procédé de fabrication a eu lieu dans un environnement de salle blanche par évaporation sur un équipement Sunicell plus 200 de Sunic System (Gyeonggi-do, Corée du Sud).

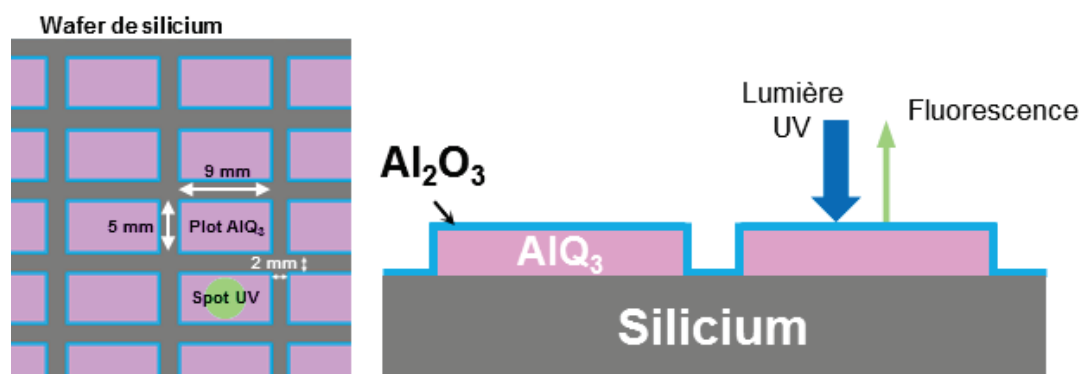


Figure II.1. (à gauche) Vue schématique de dessus des plots d'AlQ<sub>3</sub> sur silicium et (à droite) Vue schématique en section croisée des plots d'AlQ<sub>3</sub> sur silicium.

Le dépôt a été effectué à travers un masque perforé afin de réaliser 135 plots de la molécule organique, en conservant un taux d'évaporation de la molécule AlQ<sub>3</sub> d'environ 0,1 Å/s, tel que représenté en figure II.1. L'épaisseur de la couche organique a été contrôlée par une microbalance à quartz (QCM – Quartz Crystal Microbalance). Les wafers de silicium avec les plots organiques ont ensuite été stockés dans une boîte à gants sous flux d'azote (N<sub>2</sub>) directement connectée à l'équipement Sunicell. Un transfert a ensuite été effectué vers un équipement Savannah 200 ALD d'Ultratech/Cambridge Nanotech (Waltham, MA, États-Unis) afin de réaliser le dépôt de la barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (voir figure II.1). Le procédé de dépôt de couches minces atomiques (ALD – Atomic Layer Deposition) a été mis en œuvre à 85°C en utilisant du triméthyl aluminium (TMA) et H<sub>2</sub>O comme précurseurs avec une croissance par cycle de 0,85 Å/s.

L'AlQ<sub>3</sub> encapsulé a ensuite été remis à l'atmosphère de la salle blanche avant l'ajout de la deuxième couche barrière (SiO<sub>x</sub>). Le film de SiO<sub>x</sub> a été déposé dans une unité EVA 450 d'évaporation par faisceau d'électrons (e-beam – electron beam-induced deposition) d'Alliance Concept (Cran-Gevrier, France). La tension d'accélération du canon était de 8 kV sous un vide secondaire d'environ 5,2.10<sup>-5</sup> Pa. La température du substrat était de 20°C et le taux de dépôt était de 2 Å/s.

### Vieillessement

Le vieillissement accéléré des échantillons a été effectué par un stockage dans une chambre d'essai climatique de Votsch et Heraeus (Hanau, Allemagne). Les conditions ont été fixées à 85°C/85% d'humidité relative (RH – Relative humidity) pendant tout le test. L'étude de vieillissement à l'air a, quant à elle, été effectuée en stockant les échantillons de référence dans l'atmosphère du laboratoire, soit 22°C / 50% RH. Des échantillons non vieillis ont aussi été conservés dans une boîte à gants sous flux d'azote (N<sub>2</sub>) directement connectée avec l'appareillage ToF-SIMS.

Des observations préliminaires de la fluorescence des échantillons, ont été réalisées à l'aide d'une lampe UV, ce qui a permis de contrôler la fluorescence des films d' $\text{AlQ}_3$  et donc de pré-évaluer le vieillissement.

L'ensemble des procédés décrits ont permis d'obtenir le panel d'échantillons suivant :

- des films d' $\text{AlQ}_3$  d'épaisseur de 100 nm sur substrat de silicium de référence conservés en boîte à gants ainsi que vieillis 6 mois dans l'atmosphère du laboratoire (figure II.2.a) ;
- des films d' $\text{AlQ}_3$  d'épaisseur de 100 nm, encapsulés avec une simple barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 25 nm de référence, conservés dans l'atmosphère du laboratoire ainsi que vieillis en chambre climatique durant 521 heures (figure II.2.b) ;
- des films d' $\text{AlQ}_3$  d'épaisseur de 100 nm, encapsulés avec une double barrière  $\text{SiO}_x$  (25 nm) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 nm) de référence, conservés à l'atmosphère du laboratoire ainsi que vieillis en chambre climatique durant 2003 heures (figure II.2.c).



Figure II.2. (a) film d' $\text{AlQ}_3$  (100 nm) déposé sur silicium, (b) film d' $\text{AlQ}_3$  (100 nm) déposé sur silicium et encapsulé avec une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 nm) et (c) film d' $\text{AlQ}_3$  (100 nm) déposé sur silicium et encapsulé avec une double couche de  $\text{SiO}_x$  (25 nm) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25 nm)

Une OLED blanche a été fournie par le groupe du service des composants optroniques du CEA (thèse de **K. Bouzid**) et a été caractérisée dans le but de tester la technique d'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur pour des empilements hybrides inorganiques/organiques. L'OLED blanche est une OLED à émission vers le haut constituée de nombreuses couches dont certaines sont constituées de matériaux commerciaux [2]. L'empilement a été conçu de la manière suivante (figure II.3) : **Substrat Si** / **Anode** (28 nm) / **HIL** (1 nm) / **EBL/HTL** couche dopé p- (29 nm) / **Émetteur jaune** NPB dopé avec un dopant jaune à 1 % (5 nm) / **Émetteur bleu** SMB013 dopé avec un dopant jaune à 5% (27 nm) / **ETL/HBL** AlQ<sub>3</sub> (5 nm) / **HBL** couche dopé n (22 nm) / **ETL** (7 nm) / **Cathode** Ag (10 nm) / SiO<sub>x</sub> (25 nm) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25 nm). L'ensemble des épaisseurs de couches a été déterminé par micro balance à quartz.

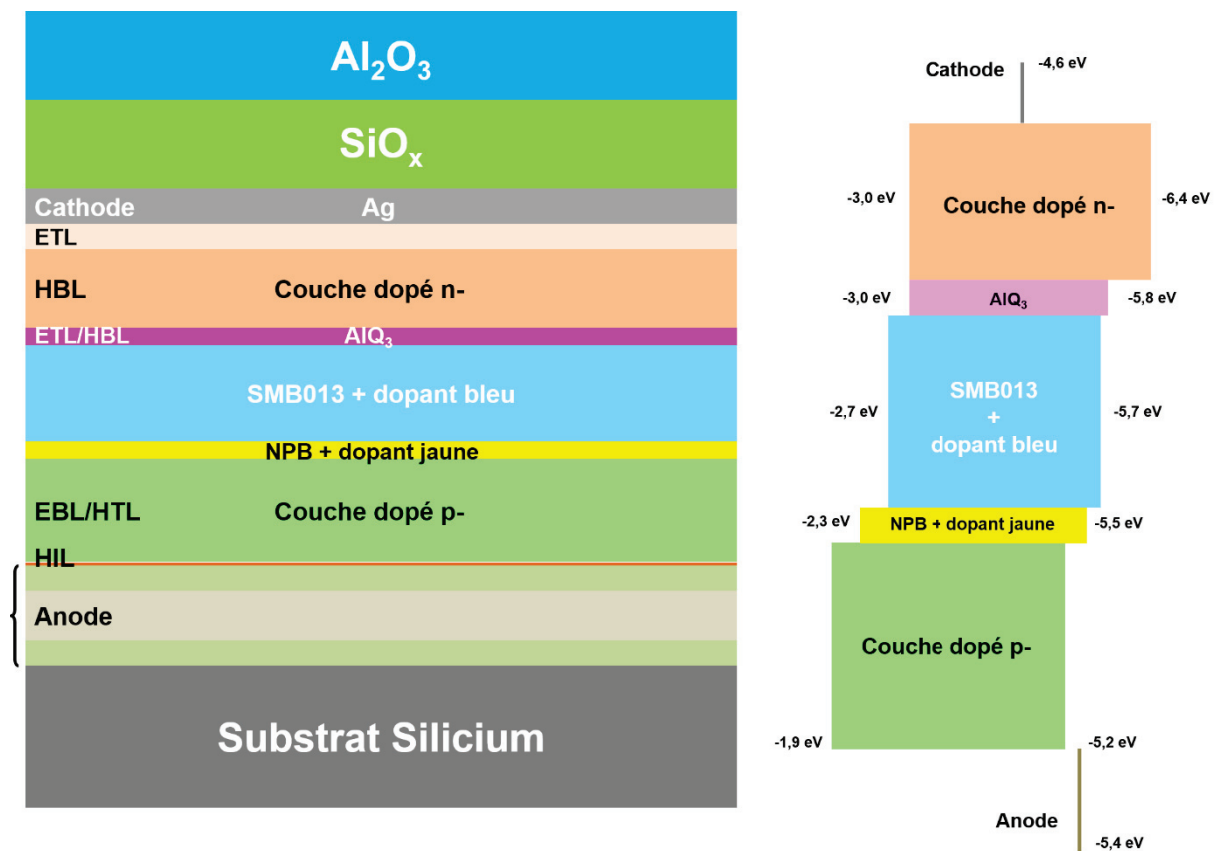


Figure II.3. (à gauche) Schéma de l'empilement de l'OLED blanche et (à droite) Diagramme d'énergie de l'empilement de l'OLED blanche

Les couches de NPB et de SMB013 sont dopées respectivement avec des matériaux émetteurs jaunes et bleus. L'émission simultanée fournit une OLED fluorescente de couleur blanche. La couche d'AlQ<sub>3</sub> est une couche mixte pour le blocage de trous (HBL) et pour le transport d'électrons (ETL), et les couches dopées p- et n- servent respectivement de couche EBL/HTL et de couche HBL afin de diminuer la tension de fonctionnement de la diode.

Les caractéristiques des empilements sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau II.2. Conditions de conservation et structures des différents échantillons OLEDs				
Empilement	Epaisseur (nm)	Statut	Durée de vieillissement	Conditions de vieillissement
Si/ <b>AlQ<sub>3</sub></b>	100	pur	0	Sous N <sub>2</sub>
Si/ <b>AlQ<sub>3</sub></b>	100	vieilli	4392 h	22°C/50% RH
Si/ <b>AlQ<sub>3</sub></b> / <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	100/25	stocké à l'ambiante	2755 h	22°C/50% RH
Si/ <b>AlQ<sub>3</sub></b> / <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	100/25	vieilli	521 h	85°C/85% RH
Si/ <b>AlQ<sub>3</sub></b> / <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> / <b>SiO<sub>x</sub></b>	100/25/20	stocké à l'ambiante	2755 h	22°C/50% RH
Si/ <b>AlQ<sub>3</sub></b> / <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> / <b>SiO<sub>x</sub></b>	100/25/20	vieilli	2003 h	85°C/85% RH
White OLED	178	stocké à l'ambiante	-	-

### II.1.3. Auto-organisation en copolymères à blocs PS-*b*-PMMA

Le positionnement des développements sur les matériaux auto-assemblés, comme les copolymères à bloc dans le contexte actuel de l'électronique organique, ainsi que l'intérêt de telles structures pour la caractérisation ToF-SIMS la plus récente, suite à l'intégration de la source d'ions à clusters d'Argon ont été présentés en I.4.3.

En se basant sur la littérature, une étude des polymères PS et PMMA a tout d'abord été réalisée, d'une part pour identifier les pics caractéristiques en ToF-SIMS et d'autre part afin d'identifier l'influence des canons ioniques de pulvérisation. Les matériaux homopolymères PS et PMMA ont chacun une masse molaire de 12 kg.mol<sup>-1</sup>. Les échantillons homo-PS et homo-PMMA (figure II.4) ont été référencés respectivement via *h-PS* et *h-PMMA*. Une étude des polymères PS et PMMA a tout d'abord été réalisée, d'une part pour identifier leurs signatures chimiques et d'autre part afin d'enquêter sur l'influence des faisceaux de pulvérisation.

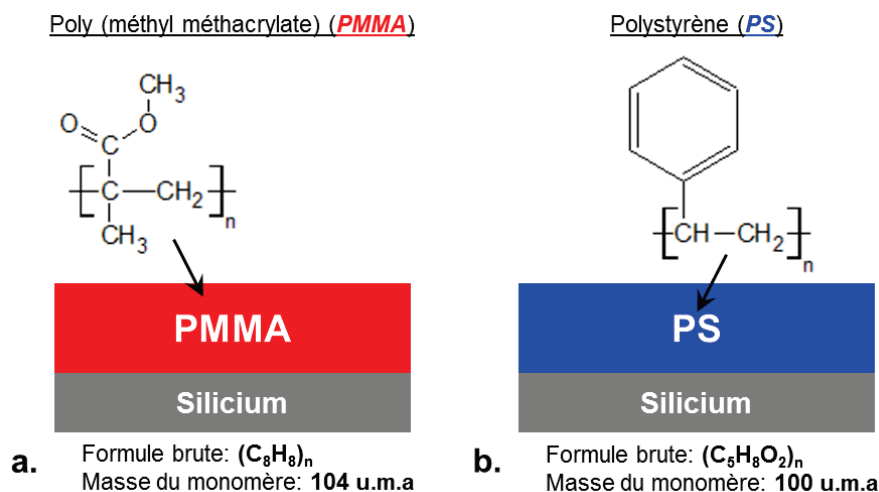


Figure II.4. Structures des films homopolymères (a) h-PMMA et (b) h-PS

Au cours des différentes études, différents types de copolymères à bloc PS-*b*-PMMA avec différents rapports volumiques de PS/PMMA ont été étudiés.

Lors d'une première étude concernant la morphologie des copolymères à bloc, trois différents types de blocs PMMA ont été utilisés dans une matrice de PS. Un PS-*b*-PMMA symétrique, c'est-à-dire formant des lamelles ( $M_n = 48 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PS et  $M_n = 46 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PMMA) et un PS-*b*-PMMA asymétrique organisé en cylindres de PMMA dans une matrice de PS ( $M_n = 46 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PS et  $M_n = 21 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PMMA) obtenus auprès de Polymer Source Inc. (Dorval, Québec, Canada), et un PS-*b*-PMMA asymétrique architecturé en sphères de PMMA dans une matrice de PS ( $M_n = 52 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PS et  $M_n = 11 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PMMA) fourni par Arkema (Lacq, France) sous la dénomination commerciale Nanostrength® EO. Une couche de neutralisation de copolymère statistique, appelé PS-*r*-PMMA, a été préalablement déposée sur le substrat afin d'aider à l'organisation sphérique. Le PS-*r*-PMMA est un film greffé [3] sur le substrat par un recuit thermique d'environ 7-8 nm élaboré par Arkema dont la composition est proche du rapport de PS/PMMA des films supérieurs.

Par la suite, une étude approfondie a été menée sur du PS-*b*-PMMA structuré en cylindre utilisant un PS-*b*-PMMA asymétrique ( $M_n = 40 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PS et  $M_n = 20 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PMMA) fourni par Arkema (Lacq, France).

Parallèlement, il a été réalisé l'évaluation des procédés de retrait du PMMA dans les copolymères à bloc. Les matériaux sélectionnés pour les expériences ont été un PS-*b*-PMMA lamellaire et un PS-*b*-PMMA cylindrique ( $M_n = 40 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PS et  $M_n = 20 \text{ kg.mol}^{-1}$  pour le PMMA) obtenus auprès d'Arkema (Lacq, France). Une couche de neutralisation de PS-*r*-PMMA a été déposée sur le substrat afin d'orienter la formation des blocs perpendiculairement à la surface du substrat.

L'ensemble des polymères ont été dissous dans du Propylène Glycol Mono méthyl Éther Acétate (PGMEA) afin d'obtenir des solutions à 2% wt. Les préparations de polymères ont été



déposées par la méthode de spin-coating sur un substrat de silicium et ont mené à des films d'épaisseurs variables. Les copolymères à blocs ont ensuite été recuits à 230°C pendant plusieurs minutes pour permettre au processus d'auto-assemblage d'avoir lieu.

Les échantillons PS-*b*-PMMA BCPs sont déclinés en trois séries et référencés via un préfixe spécifique au type de structure du copolymère : lamellaire (*Lam*-), cylindrique (*Cyl*-) ou sphérique (*Sph*-).

Les échantillons PS-*b*-PMMA de type lamellaire vertical ont été soumis à deux protocoles de retrait du PMMA par voie humide dans le film organique. La première méthode a consisté à irradier le film avec des rayons ultra-violets (UV), à une longueur d'ondes de 172 nm, générés par un module d'insolation UV de Sokudo (Sokudo, Japon). Les échantillons ont été exposés 5s sous une lampe à 20 mW.cm<sup>-2</sup> puis développés durant 5 minutes dans une solution d'isopropanol (IPA) et enfin rincés à l'eau dé-ionisée. La seconde méthode a consisté à développer les échantillons pendant 5 min dans une solution de diméthylsulfoxyde (DMSO) avant de les rincer dans l'eau dé-ionisée. Les échantillons PS-*b*-PMMA de type cylindrique vertical ont été, quant à eux, soumis à un protocole par gravure plasma constituée d'un composé gazeux CO-H<sub>2</sub> durant 60 secondes.

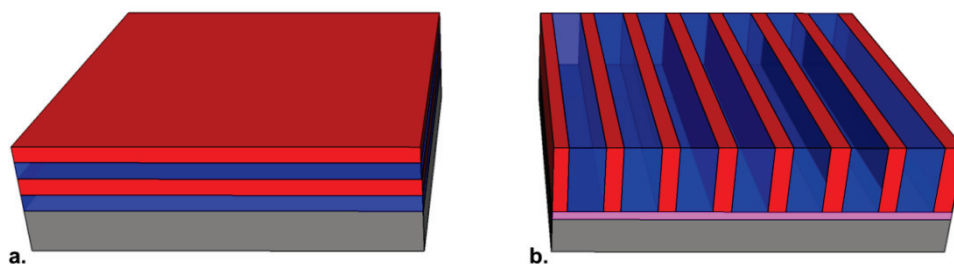


Figure II.5. Schéma illustratif d'un film copolymère à bloc PS-*b*-PMMA lamellaire orienté respectivement, (a) horizontalement et (b) verticalement

Les échantillons PS-*b*-PMMA lamellaires (figure II.5) ont un rapport PS/PMMA de 50/50 % wt. et ont une épaisseur d'environ 50 nm. L'organisation en lamelles parallèles à la surface du substrat est référencée via l'index 1 (*Lam\_1*) et celle configurée en lamelles perpendiculaires (orientées par une couche de neutralisation) via l'index 2 (*Lam\_2*).

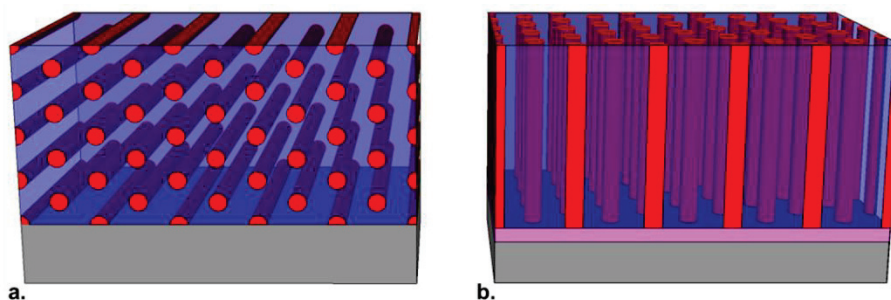


Figure II.6. Schéma illustratif d'un film copolymère à bloc PS-*b*-PMMA cylindrique orienté respectivement, (a) horizontalement et (b) verticalement

Les échantillons PS-*b*-PMMA cylindriques ont de nombreuses caractéristiques mais le rapport PS/PMMA de 70/30 % wt. est commun à l'ensemble des organisations en cylindres. L'indexation permet de distinguer trois séries d'organisations en cylindres. Ainsi, la première série est identifiée par les références *Cyl\_11* – *Cyl\_13*. L'incrémentation correspond à une variation de l'épaisseur de 80 à 555 nm. Les échantillons référencés *Cyl\_121* et *Cyl\_122* ont la même épaisseur (220 nm) mais un temps de recuit de respectivement 10 et 30 min. La seconde série a correspondu à un changement de fournisseur mais a aussi eu pour objet l'étude de l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'organisation en cylindre. La liste des échantillons *Cyl\_21* – *Cyl\_23* décline la variation d'épaisseurs (59 - 394 nm) et la liste des échantillons *Cyl\_220* – *Cyl\_223* décrit le changement de budget thermique appliqué aux films (pour une température de 230°C et une durée de recuit variant de 0 à 120 min). Pour discerner les deux premières séries qui correspondent à une orientation parallèle à la surface du substrat (figure II.6.a) et le seul échantillon orienté perpendiculairement (figure II.6.b), ce dernier a été référencé *Cyl\_3*.

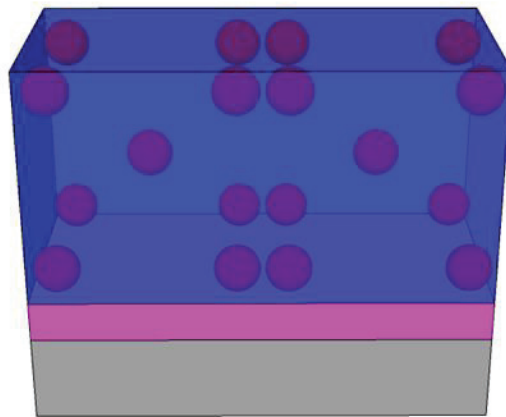


Figure II.7. Schéma illustratif d'un film copolymère bloc PS-*b*-PMMA sphérique

L'échantillon PS-*b*-PMMA sphérique dont le schéma illustratif est représenté sur la figure II.7 a un rapport PS/PMMA de 82/18 % wt. et une épaisseur d'environ 70 nm.

Toutes les caractéristiques des échantillons sont résumées ci-après dans les tableaux II.3 à II.6 selon les différentes séries d'échantillons.

Tableau II.3. Caractéristiques des matériaux homopolymères

Echantillon	Type de copolymère	Fournisseur	Rapport PS/PMMA (% wt.)	Rapport $M_{nPS}/M_{nPMMA}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Epaisseur (nm)
h_PS	homopolymère	Arkema	100/0	12k	64
h-PMMA	homopolymère	Arkema	0/100	12k	62

Tableau II.4. Caractéristiques des différentes morphologies de copolymères à bloc

Echantillon	Lam_1	Sph_1	Cyl_11	Cyl_121	Cyl_122	Cyl_13
Type de copolymère	bloc lamellaire	bloc sphérique		bloc cylindrique		
Fournisseur	Arkema	Arkema		Polymer source		
Rapport PS/PMMA (% wt.)	50/50	82/18		70/30		
Rapport $M_{nPS}/M_{nPMMA}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	48k/46k	52k/11k		46k/21k		
Période (nm)	46	29		38		
Epaisseur (nm)	50	70	80	220	220	555
Neutralisation	-	X	-	-	-	-
Recuit	X	X	X	X	X	X
Temps de recuit (min)	5	5	10	10	30	10

Tableau II.5. Caractéristiques des copolymères à bloc cylindriques pour étude de l'influence de l'épaisseur et de la durée du recuit

Echantillon	Cyl_21	Cyl_221	Cyl_23	Cyl_24	Cyl_220	Cyl_221	Cyl_222	Cyl_223
Type de copolymère		bloc cylindrique					bloc cylindrique	
Fournisseur		Arkema					Arkema	
Rapport PS/PMMA (% wt.)		70/30					70/30	
Rapport $M_{nPS}/M_{nPMMA}$ (g.mol <sup>-1</sup> )		40k/20k					40k/20k	
Période (nm)		35					35	
Epaisseur (nm)	59	235	320	394			235	
Recuit		X			-	X	X	X
Temps de recuit (min)		15			-	15	60	120

Tableau II.6. Caractéristiques des copolymères à bloc pour l'étude sur le retrait du PMMA

Echantillon	Type de copolymère	Fournisseur	Rapport PS/PMMA (% wt.)	Rapport $M_{nPS}/M_{nPMMA}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Période (nm)	Epaisseur (nm)	Neutralisation	Recuit	Temps de recuit (min)
Lam_2	bloc lamellaire	Arkema	50/50	NC	30	60	X	X	5
Cyl_3	bloc cylindrique	Arkema	70/30	40k/20k	30	50	X	X	5

## II.2. Instrumentation ToF-SIMS : appareillages

Durant ce travail de thèse, deux instruments ToF-SIMS ont été utilisés. Le premier instrument est un appareillage ToF-SIMS V de la firme IonToF GmbH (Münster, Allemagne) équipé de deux types de sources d'ions primaires (« dual beam »), une source pulsée pour l'analyse en mode statique et une source dédiée à la pulvérisation de l'échantillon. Le canon ionique pour l'analyse est une source pulsée d'ions primaires à métal liquide (Bi). Le canon de pulvérisation pour sa part offre le choix entre deux types de source. Le premier type de source est une source d'ionisation de surface (Cs). La seconde est une source à impact électronique (O<sub>2</sub>). Tous les faisceaux d'ions atteignent l'échantillon avec un angle de 45°. Un canon à électrons est disponible pour compenser l'effet de charges dû au bombardement ionique. Les ions secondaires sont ensuite extraits perpendiculairement à la surface de l'échantillon avec un potentiel d'extraction. L'échantillon est quant à lui relié à un potentiel de masse. Les ions secondaires sont accélérés vers un analyseur en masse de type temps de vol muni d'un système de compensation des variations en énergie cinétique (ici un « Reflectron »). Les ions secondaires sont ensuite post-accelérés avant d'atteindre le détecteur. Celui-ci est constitué de galettes de microcanaux (MCPs – Micro Channel Plates) pour la conversion ions-électrons, d'un scintillateur pour la conversion électrons-photons et d'un photomultiplicateur.

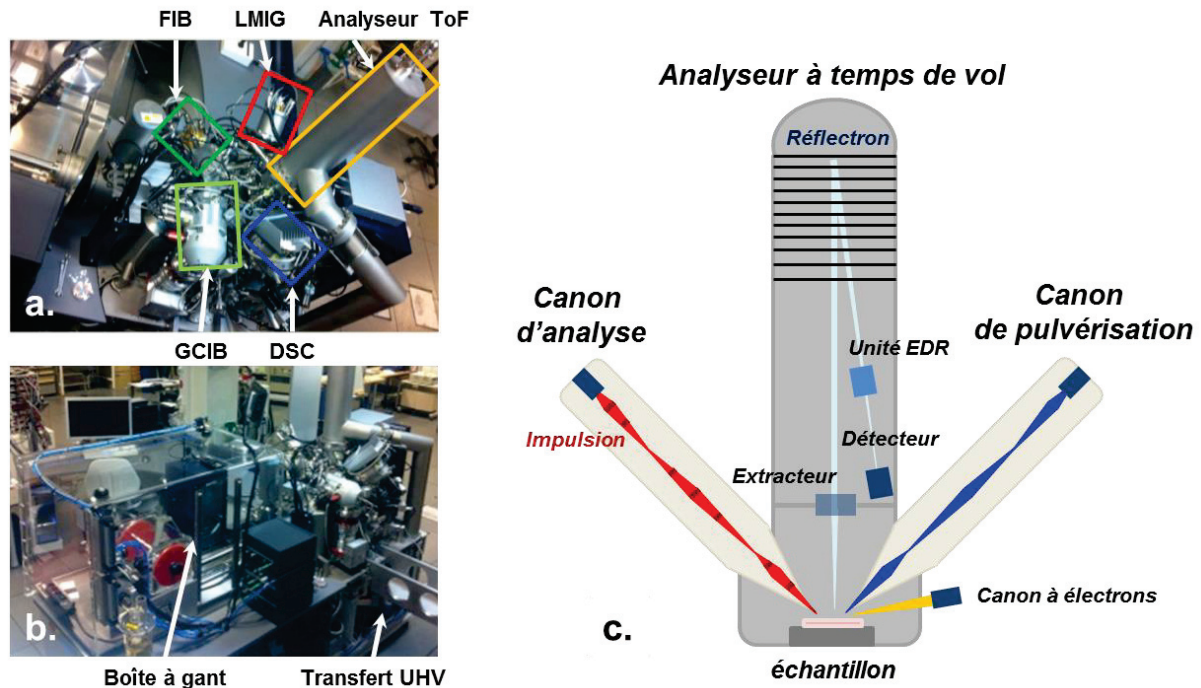


Figure II.8. (a) photographie de la partie instrumentale du FIB ToF-SIMS GCIB ; (b) photographie de la partie transfert des échantillons ; (c) schéma de principe de l'instrumentation ToF-SIMS [1]

Le second instrument appelé « FIB ToF-SIMS GCIB » est aussi un ToF-SIMS V de la firme IonToF GmbH (Münster, Allemagne) qui, outre l'appareillage classique décrit précédemment, est doté d'un certains nombres d'accessoires supplémentaires. Le canon ionique pour l'analyse est une source pulsée d'ions primaires à métal liquide de nouvelle génération utilisant un alliage bismuth-manganèse avec une tension maximale d'accélération des ions primaires de 30 kV contre 25 kV sur le premier équipement. La colonne des canons de pulvérisation a été configurée pour la co-pulvérisation césium/xénon. En plus des sources ioniques Cs et O<sub>2</sub>, il a donc été ajouté une autre source d'ions à impact électronique (Xe). De plus, une troisième colonne est accessible. Elle est constituée d'un canon FIB (Ga) et d'une source d'ions à clusters d'Argon. Enfin, l'analyseur à temps de vol a été modifié afin d'intégrer une unité EDR (Extended Dynamic Range, décrit en annexe A) pour l'amélioration de la plage dynamique du système de détection.

Dans la suite de cette section, les éléments constitutifs de l'instrumentation ToF-SIMS décrite ci-dessus (figure II.8) seront présentés en détail. Après avoir exposé les différentes parties d'un ToF-SIMS ainsi que leurs principes de fonctionnement, les accessoires seront détaillés à leur tour.

### II.2.1. Sources d'ions primaires

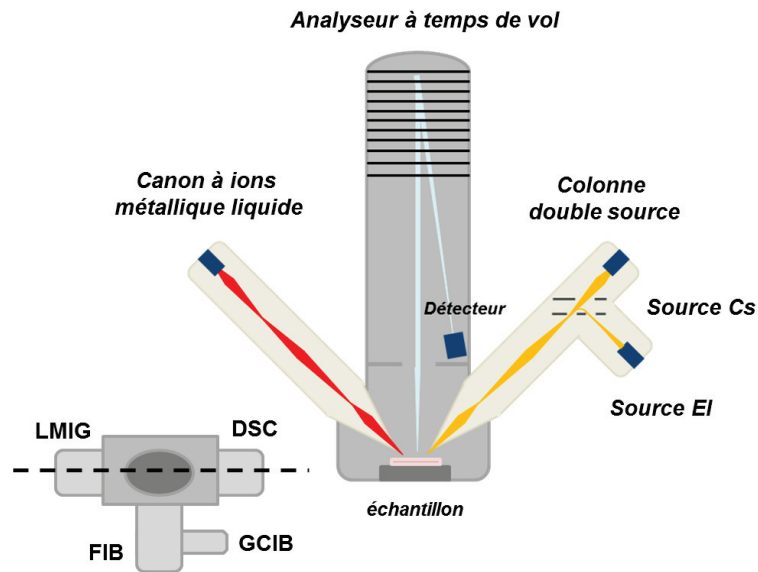


Figure II.9. Schéma de l'instrumentation classique d'un ToF-SIMS [1]

L'instrument ToF-SIMS ToF-SIMS V combine dans sa version de base deux types de canons ioniques (figure II.9). Le faisceau d'analyse est un canon ionique à métal liquide qui est pulsé pour réaliser une analyse dans les conditions statiques. La génération du pulse permet par ailleurs de sélectionner le type d'ions parmi tous ceux émis par l'émetteur Bi/Mn. Au niveau des canons de pulvérisation, la colonne optique a été mutualisée pour deux sources d'ions. La première est une source Cs dont le principe repose sur l'ionisation de surface en utilisant une céramique poreuse chauffée à haute température. Les deux autres sources ( $O_2$  et Xe) sont basées sur l'ionisation par impact électronique.

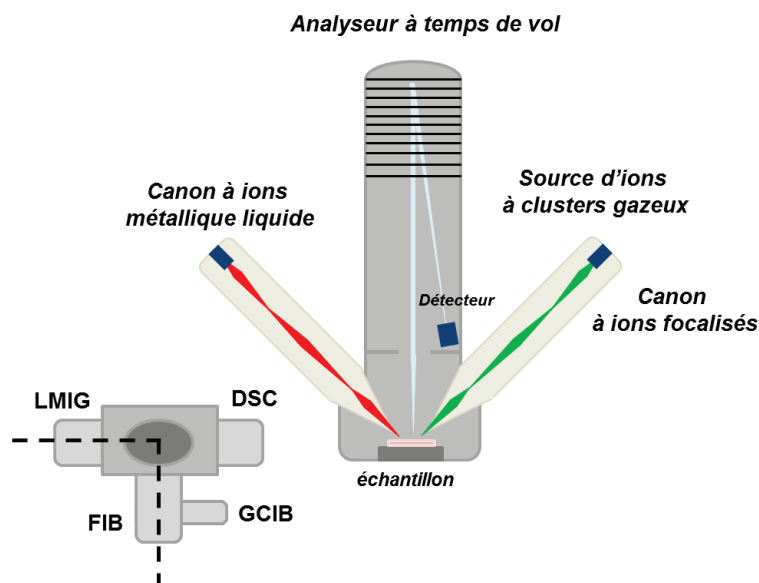


Figure II.10. Schéma de l'instrumentation d'un ToF-SIMS intégrant une troisième colonne [1]

Une troisième colonne combinant deux autres canons ioniques a été intégrée au ToF-SIMS V (figure II.10) pour constituer le « FIB ToF-SIMS GCIB ». Elle se compose d'une source ionique de type cluster d'Argon défléchie de 90° et d'une source FIB basée sur un canon ionique à métal liquide Ga. La première est à la fois une source d'analyse et une source de pulvérisation, principalement dédiée à l'étude des matériaux organiques (voir I.3.3.b). Le second est un faisceau pour la préparation *in-situ* d'échantillons pour l'analyse de sections transversales (voir annexe B).

### II.2.1.a. Sources d'ions bismuth à métal liquide

La source d'ions à métal liquide (LMIG ou LMIS – Liquid Metal Ion Source) est couramment utilisée comme faisceau d'analyse dans les systèmes de ToF-SIMS pour fournir un faisceau d'ions atomiques (par exemple Ga) ou un faisceau d'ions polyatomiques (par exemple Bi).

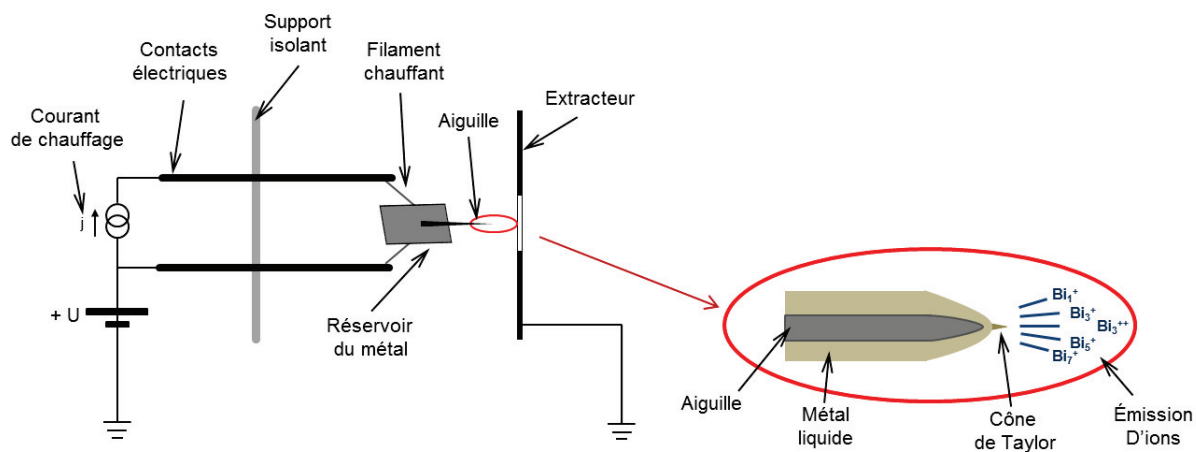


Figure II.11. Schéma du principe de fonctionnement d'une source de type LMIS [4]

Le principe d'une source d'ions à métal liquide est illustré dans la figure II.11. La partie émissive de la source est composée d'un réservoir contenant du métal pur ou un alliage et qui est surmonté d'une pointe. L'ensemble de la source est montée sur un support isolant à l'intérieur du canon à ions et est relié à une alimentation haute tension positive avec un filament chauffant (utilisé si le métal n'est pas liquide à température ambiante). Une électrode d'extraction annulaire est placée près de la pointe.

Lorsque l'extracteur atteint un potentiel dans une gamme de -5 à -10 kV par rapport à la source, un champ électrique intense est créé autour de la pointe recouverte par mouillabilité d'un très faible volume de métal liquide. En réponse à la force électrostatique, les ions métalliques positifs à proximité de la pointe sont éjectés, tandis que les électrons se déplacent vers le bas de celle-ci. La source atteint ainsi un état d'équilibre dynamique avec un flux de courant d'ions constant. La formation d'un cône de Taylor stable dépend alors de l'équilibre entre la tension superficielle et les forces électrostatiques s'opposant à la surface du métal. L'ensemble conduit donc à l'émission d'ions en phase gazeuse à partir du sommet de la pointe.



Comme indiqué ci-dessus, dans le cas des faisceaux polyatomiques, le faisceau émis en bout de pointe est constitué de toutes sortes d'agrégats ioniques. Afin de sélectionner un type d'ions primaires, il est nécessaire d'utiliser un filtre de Wien ou des plaques de déflexion.

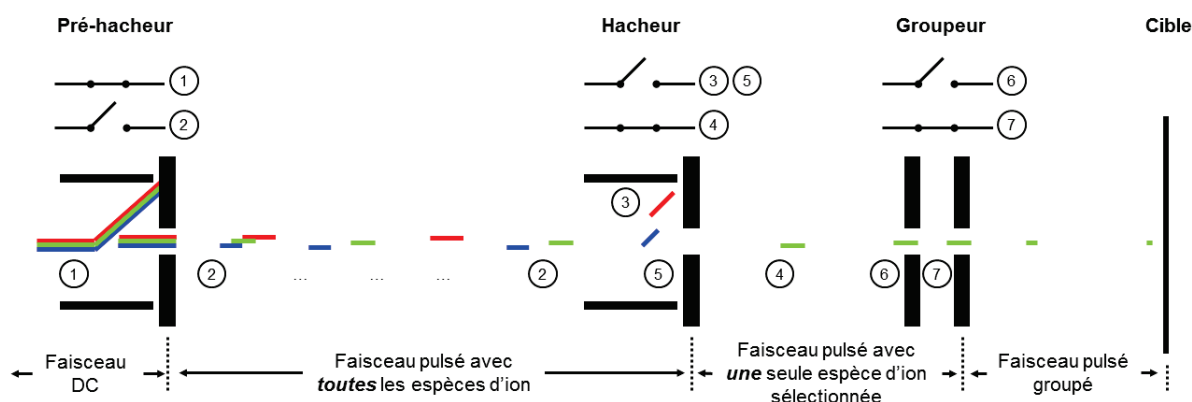


Figure II.12. Schéma du fonctionnement de la sélection d'un agrégat ionique dans une source ToF-SIMS pulsée (appareillage ToF-SIMS V) [4]

Dans le cas de l'appareillage ToF-SIMS V, la sélection d'un unique type d'agrégat se fait grâce à des plaques de déflexion qui permettent de produire un faisceau d'ions primaires pulsé, étape 1 et 2 sur la figure II.12. Les plaques utilisent un délai contrôlé, ainsi, seuls les agrégats ayant le bon temps de vol à l'intérieur du canon ionique peuvent traverser les plaques de déflexion et continuer dans la partie optique de la source (étapes 3-5).

Par ailleurs, pour assurer une très bonne résolution en masse, la durée de l'impulsion d'ions primaires doit être très courte, de l'ordre de la nanoseconde. Toutefois, une impulsion très courte réduit le courant des ions primaires et par conséquent augmente la durée d'acquisition. Ce mode de fonctionnement est nécessaire d'une part car il permet la sélection en masse de l'ion primaire qui nécessite la succession d'impulsions, et d'autre part parce que l'analyseur ToF-SIMS est basé sur la mesure du temps de vol des ions détectés rendant ainsi nécessaire la définition du zéro pour le temps de vol grâce au pulse. Lors de l'émission, la distribution en énergie cinétique des ions primaires provoque l'allongement de la durée du pulse pendant que les ions primaires volent depuis les plaques de déflexion vers l'échantillon. Pour obtenir une durée de pulse, à l'arrivée sur l'échantillon, inférieure à 1 ns (sans cela, les durées de pulse sont de l'ordre de plusieurs dizaines de nanosecondes), le faisceau d'ions primaires est « groupé » grâce à des champs électrostatiques variables (étapes 6 et 7). En considérant un paquet d'ions primaires de rapport  $m/z$  et d'énergie cinétique a priori donnée, la durée du pulse correspond en fait directement à l'étendue spatiale du paquet d'ions. Un dispositif appelé « *buncher* » permet de raccourcir le pulse en temps en comprimant le paquet d'ions dans l'espace. Le « *buncher* » est constitué de deux plaques, chacune percée d'une ouverture dans l'axe du faisceau. Ces plaques sont séparées par une distance plus grande que l'étendue spatiale du paquet d'ions. Lorsque le paquet d'ions vole entre les deux plaques, une tension est appliquée à la plaque arrière pour accélérer les ions. Les ions à l'arrière du paquet, c'est-à-dire ceux volant initialement le plus lentement, sont accélérés sur une plus grande distance que les



ions à l'avant du paquet qui volaient, eux, initialement avec une vitesse plus grande. Par conséquent, les ions à l'arrière du paquet acquièrent des vitesses légèrement supérieures à celles des ions à l'avant du paquet et ainsi, rattrapent ces derniers à une position en aval du « *buncher* ».

Les sources d'ions à métal liquide représentent le compromis idéal pour leur polyvalence et leur efficacité (étant en partie des projectiles polyatomiques). L'excellence de la focalisation et le faible endommagement de l'échantillon les rendent appropriées pour l'analyse ToF-SIMS.

Récemment, un nouveau type d'émetteur de type bismuth-manganèse qui contient un alliage de bismuth avec une concentration de manganèse d'environ quelques pourcents à notre équipement « FIB ToF-SIMS GCIB ». Il est référencé par IonToF GmbH comme une source « Bi nanoprobe ». Les performances de cet émetteur ne changent en rien les propriétés du bismuth (courant des clusters  $\text{Bi}_n^{q+}$ , stabilité et durée de vie de la source). Seul point d'amélioration, la résolution latérale en imagerie qui peut alors atteindre une résolution ultime de 50 nm lorsque cela est nécessaire. En outre, une évolution de l'électronique de la source permet un fonctionnement à 30 kV de tension d'accélération et donc une augmentation des courants pour l'ensemble des ions primaires.

Un inconvénient majeur de la source LMIS reste toutefois de produire des faisceaux de clusters d'ions métalliques dont la taille se limite à un petit nombre d'atomes par cluster. Les agrégats métalliques pulvérisant les couches de surface mais aussi celles plus en profondeur d'un échantillon, elles ont donc toujours tendance à endommager la structure chimique sous la surface. Cela signifie qu'il faut limiter la dose d'ions envoyée pour éviter que l'échantillon ne soit excessivement endommagé (conditions statiques, soit  $10^{13}$  at.cm<sup>-2</sup>). Pour surmonter cette limitation, un nouveau type de source a été utilisé, à savoir des sources d'ions à cluster de taille importante menant à un endommagement réduit en profondeur, comme la source à base d'ions C<sub>60</sub> ou plus récemment la source d'ions à cluster d'argon (voir I.3.3.b), ou encore celle à base de clusters d'H<sub>2</sub>O [5]. Néanmoins la source LMIS conserve une excellente focalisation à l'inverse des sources d'ions à cluster (résolution spatiale de 50 nm contre 2 – 5 µm).

### **II.2.1.b. Sources de la double colonne (DSC)**

La colonne appelée DSC (Dual Source Column) est dédiée aux canons ioniques de pulvérisation. Généralement, la colonne DSC est équipée d'une source de type ionisation de surface (dans le cas de l'appareillage utilisé, Cs) et d'une autre source de type ionisation par impact électronique (dans le cas de l'appareillage utilisé, O<sub>2</sub> et Xe). Ainsi, la configuration Cs/Xe apporte l'opportunité de fonctionner dans un mode de co-pulvérisation.

### II.2.1.b.i. Source par ionisation de surface (Cs)

Le faisceau d'ions césium ( $\text{Cs}^+$ ) est issu d'une source par ionisation de surface, représentée en figure II.13.a. Ce type de source est constitué d'un réservoir de césium solide et lorsqu'il est chauffé, une réaction chimique solide-solide libère des ions césium à la surface.

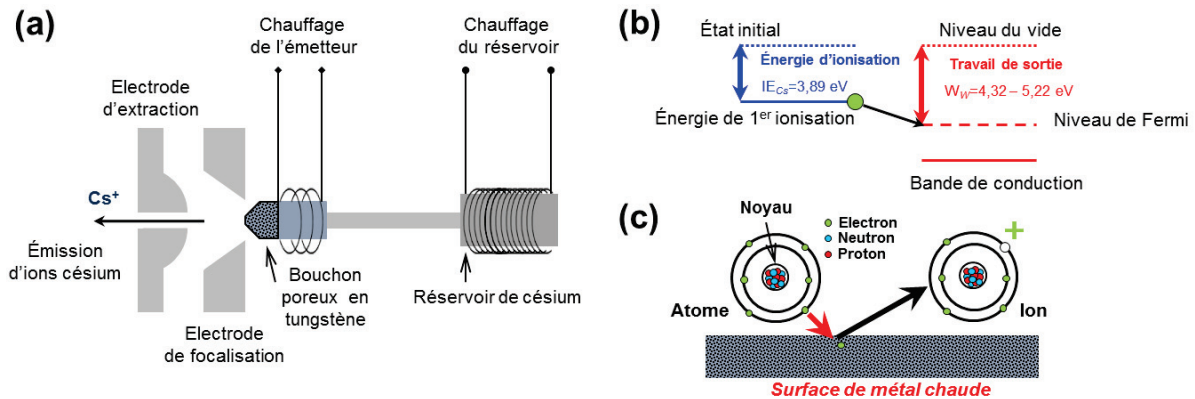
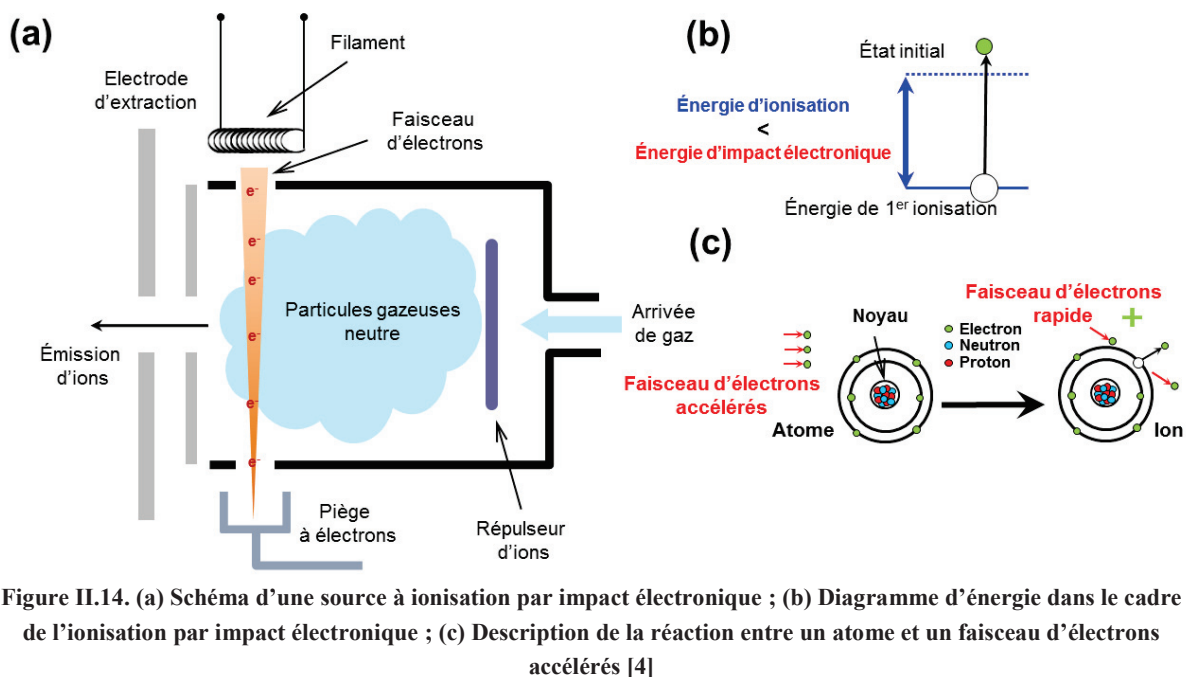


Figure II.13. (a) Schéma de la source césium par ionisation de surface ; (b) Diagramme d'énergie mis en œuvre dans le cadre de l'ionisation de surface ; (c) Description de la réaction entre un atome de césium et la surface d'un métal chauffé [4]

En pratique, la vapeur de césium est guidée vers un plug de tungstène poreux chauffé. Le travail de sortie du tungstène étant supérieur au potentiel d'ionisation du césium, les électrons migrent de l'atome (figure II.13.b) pour former des ions césium positifs ( $\text{Cs}^+$ ) qui sont ensuite extraits à partir de la surface du plug de tungstène vers la colonne optique (figure II.13.c).

### II.2.1.b.ii. Sources d'ions à impact électronique

L'ionisation par impact électronique (EI – Electron Impact) est la technique d'ionisation développée en premier et reste une des principales techniques pour la génération d'ions à base d'espèces gazeuses comme les faisceaux d'ions de gaz nobles (He, Ar, Xe,...) et pour les faisceaux d'ions à base d' $\text{O}_2$ .



Le schéma de ce type de source est représenté en figure II.14.a. Le gaz est injecté dans la source tandis qu'un système filament-piège à électrons crée un faisceau électronique passant dans la région du nuage gazeux. L'impact des électrons accélérés avec les atomes du gaz conduit à l'éjection d'un électron de valence (figure II.14.b) et à la génération d'une particule chargée (figure II.14.c). Un champ électrique produit par un réflecteur (« ion repeller ») force l'expulsion des ions engendrés par le bombardement électronique à traverser les fentes de sortie. Un champ d'extraction capte les ions et les dirige en direction de la colonne optique de la source.

Dans l'instrumentation ToF-SIMS utilisée, le bombardement électronique a été mis en œuvre pour obtenir des faisceaux issus de la source oxygène ( $O_2^+$ ) et de la source xénon ( $Xe^+$ ). A noter que l'impact électronique est également utilisé dans le cadre de la source d'ions à clusters gazeux (GCIB – Gas Cluster Ion Beam) qui sera discuté dans la section suivante.

### II.2.1.c. Sources de la troisième colonne

L'appareillage « FIB ToF-SIMS GCIB » est équipé d'une troisième colonne qui associe d'une part une source FIB  $Ga^+$  pour l'usage *in-situ* des échantillons (voir annexe B) et d'autre part une source d'ions à clusters d'Argon destinée plus particulièrement à l'analyse (spectres et profils en profondeur) de matériaux organiques.

#### Source d'ions à cluster de gaz ( $Ar_n^+$ )

La source d'ions à clusters de gaz (GCIB – Gas Cluster Ion Beam) est, dans le cas de l'appareillage utilisé dans ce travail de thèse, une source d'ions à cluster d'argons ( $Ar_n^+$ ). La particularité de cette source est d'être convertible comme source de pulvérisation ionique, ou comme source ionique pour l'acquisition de spectres. Ce canon interchangeable s'utilise

principalement dans le mode « dual beam » comme source de pulvérisation ionique mais offre donc la possibilité de fonctionner en mode « single beam », c'est-à-dire en utilisant exclusivement le faisceau d'ions à clusters d'argon pour l'acquisition de spectres.

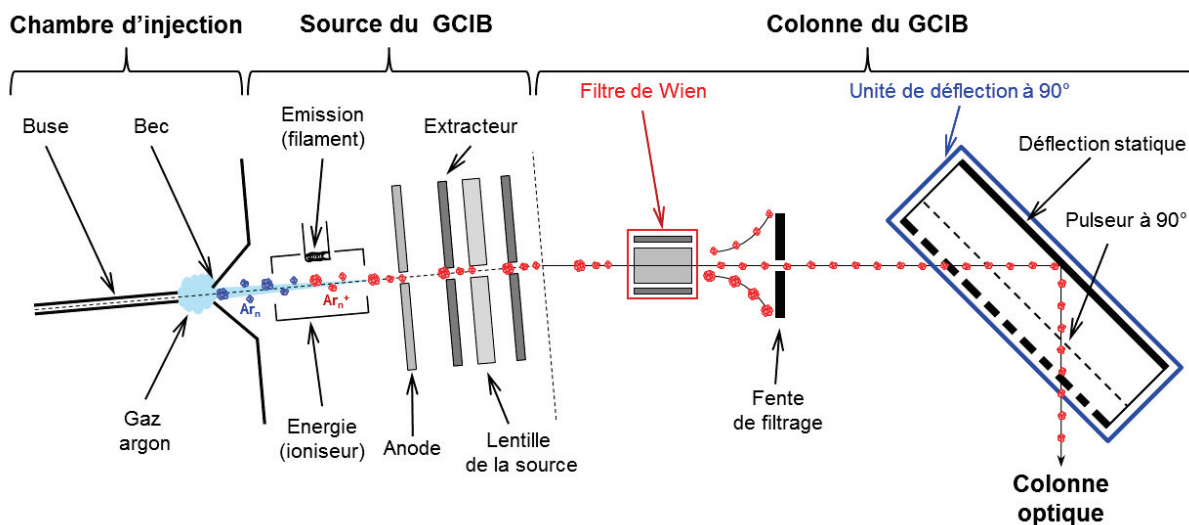


Figure II.15. Schéma de la source d'ions à cluster de gaz GCIB [1]

L'obtention des clusters exige une architecture complexe schématisée en figure II.15. Les clusters d'Argon sont formés par la détente adiabatique du gaz à haute pression (environ 25 bar) injecté par une petite buse (« nozzle ») dans une chambre sous vide (de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar). L'expansion supersonique provoque ainsi le refroidissement rapide du gaz. Les atomes d'argon ainsi refroidis voyagent de manière quasiment coaxiale à une vitesse supersonique et se condensent pour former une large distribution de clusters d'argon [4].

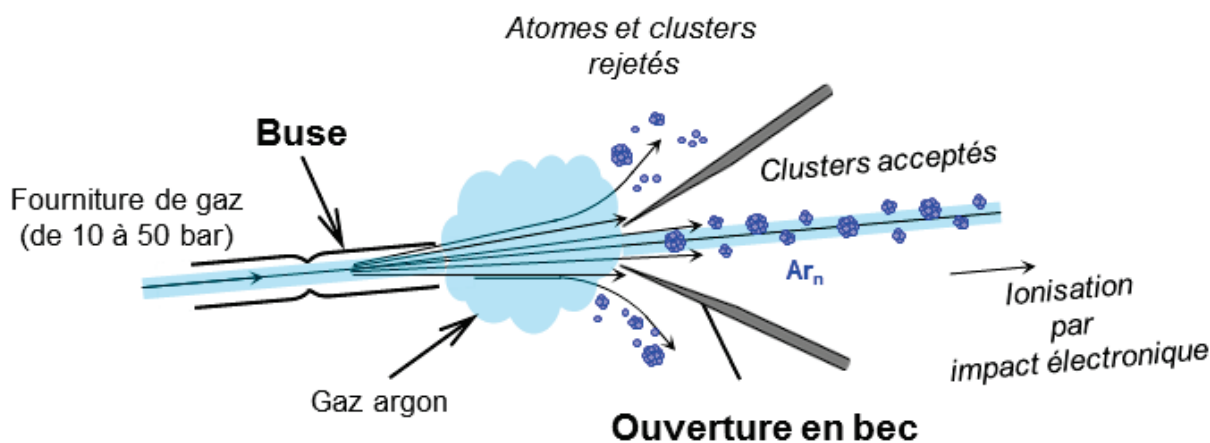


Figure II.16. Schéma de principe de la formation d'agrégats par expansion adiabatique d'un gaz [4]

Une ouverture en bec (« skimmer ») placée après la région de formation des clusters d'Argon, permet la sélection des clusters qui se déplacent dans l'axe de la source, tout en rejetant les clusters divergents et les atomes d'Argon non condensés (figure II.16). Une fois que le faisceau de clusters a passé l'ouverture en bec, il pénètre dans la partie générant les ions.

Celle-ci repose sur le principe d'ionisation par impact électronique tel que décrit dans le paragraphe II.1.2.b.ii.

Dans le cas de la source d'ions à cluster d'argon, le faisceau ionique contient une distribution en taille de clusters et donc d'ions de différents rapports masse sur charge. En considérant deux ions de même charge  $z$ , de masse  $M_1$  et  $M_2$  (en nombre d'atomes) et qui ont été accélérés par une tension  $V$ , chaque ion se déplace avec une vitesse de  $v$  donnée par :

$$v = \sqrt{\frac{2Vzq}{Mm}} \quad (\text{Eq. II.1})$$

où  $q$  correspond à la charge électronique et  $m$  correspond à la masse de l'atome d'argon. Si la distance entre l'extraction des ions et l'échantillon est  $l$ , alors la différence du temps de propagation est donnée par :

$$\Delta t = l \times \sqrt{\frac{m}{2Vzq}} \times (\sqrt{M_1} - \sqrt{M_2}) \quad (\text{Eq. II.2})$$

Cette équation montre une différence de temps de plusieurs nanosecondes dans le cas où la différence isotopique est considérée au minimum de 1 u.m.a comme dans le cas des canons ioniques les plus courants pour l'acquisition de spectres ou d'écarts beaucoup plus grands pour des clusters de différentes tailles. Le filtrage en masse est donc essentiel pour contrôler le faisceau d'ions employé dans une source d'ions à clusters d'argon.

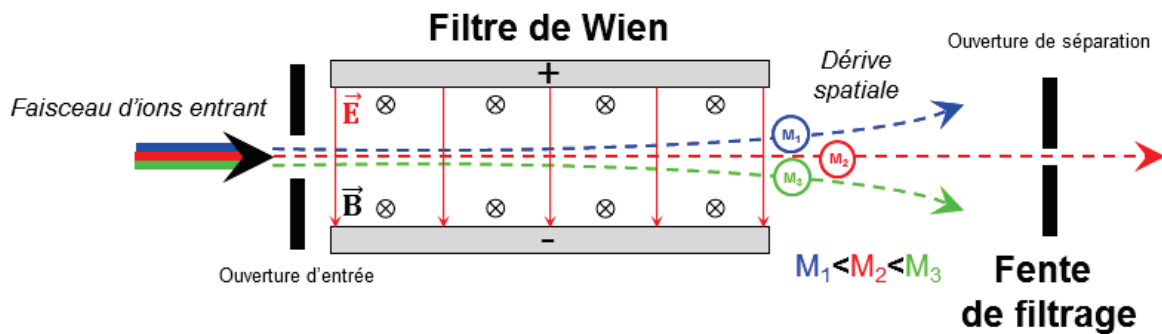


Figure II.17. Schéma de la sélection de masse d'ions par un filtre de Wien dans une source d'ions à clusters d'argon [4]

La sélection en masse s'effectue à l'aide d'un filtre de Wien dont la structure est représentée en figure II.17. Ce type de filtre est constitué par deux plaques de déflection qui génèrent un champ électrique et par des éléments polaires qui produisent un champ magnétique perpendiculaire. Ce filtre permet de séparer les ions suivant le rapport  $m/q$ .

Dans le filtre de Wien, le champ magnétique et le champ électrique sont appliqués, de manière à être simultanément orthogonale entre eux et à l'axe optique. Lorsque la polarité est adéquate, les forces latérales des deux champs s'opposent l'une à l'autre. Quand la condition :

$$B \times z \times v = E \times z \quad (\text{Eq. II.3})$$

Où

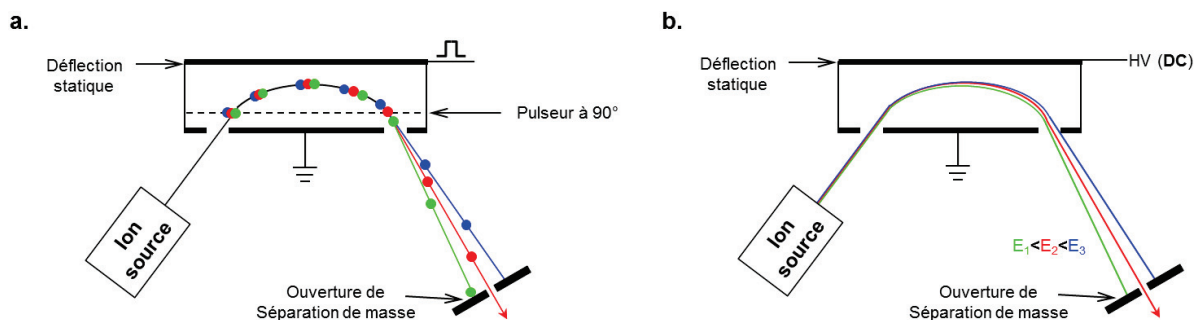
$$v = \frac{E}{B}$$

est satisfaite pour un rapport  $m/z$  particulier d'ions, ces ions traversent sans être déviés. A fortiori, comme la vitesse est fonction du rapport masse/charge (tous les ions ayant la même énergie cinétique dans la colonne), les ions des autres rapports masse/charge sont déviés de l'axe optique. Pour des rapports masse/charge plus élevés, la vitesse sera réduite ainsi que la déviation induite par le champ magnétique. Ainsi le filtre deviendra moins efficace avec l'augmentation du rapport masse/charge (donc en augmentant le nombre d'atomes d'argon par cluster pour une même charge).

Cet artefact engendre une limitation essentielle dans la sélection des clusters d'argon. En effet, le faisceau d'ions est composé d'une large distribution de clusters d'ions mais aussi d'une proportion d'ions doublement chargés. Lorsque les réglages sont ajustés de façon à sélectionner un cluster d'argon de type  $\text{Ar}_n$ , le filtrage de Wien ne différencie pas correctement les ions mono-chargés  $\text{Ar}_n^+$  et les ions doublement chargés  $\text{Ar}_{n/2}^{++}$  qui possèdent une vitesse quasi équivalente. Dans ce contexte, une méthodologie a été développée afin de sélectionner et contrôler convenablement les clusters de type  $\text{Ar}_n^+$ . L'approche détaillée dans le paragraphe II.3.2 consiste à faire varier certains paramètres de manière à améliorer le pouvoir de déviation du filtre de Wien pour des ions doublement chargés. En particulier, parmi les paramètres déterminant le choix du cluster, la tension d'anode (présente dans la partie ionisation de la source appelée « Source GCIB », figure II.16 permet de déterminer l'énergie cinétique des électrons d'ionisation et donc d'ajuster la proportion d'ions doublement chargés par rapport aux ions mono-chargés.

L'ajustement des réglages permet ainsi la sélection des clusters d'ions grâce au filtre de Wien. Le faisceau subit ensuite une déflexion de 90 degrés, d'une part pour atteindre la colonne optique commune avec la source FIB gallium et d'autre part pour affiner la distribution des clusters issus du filtre de Wien. La figure II.20 représente l'unité de déflexion à 90 degrés. Celle-ci est constituée d'une plaque déflectrice pour la déviation statique (« static deflection ») et d'une plaque déflectrice pour la pulsation à 90 degrés (« 90 degree pulser »). Deux modes de fonctionnement sont accessibles et offrent la possibilité d'obtenir un faisceau d'ions à clusters d'argon adapté soit pour l'acquisition de spectres (figure II.18.a) soit pour le profil en profondeur (figure II.18.b).





Dans le mode d'acquisition de spectres (figure II.18.a), le faisceau d'ions est pulsé. Pour ce faire, l'intensité du champ électrique est réglée en utilisant la plaque « 90 degree pulser » afin que seuls les ions proches de cette plaque puissent sortir de l'unité défectrice en leur apportant une impulsion adéquate. Ainsi tous les ions sortant de l'unité défectrice à 90° ont une impulsion additionnelle identique. En fonction de leur dynamique initiale, c'est-à-dire de leur énergie cinétique et de leur rapport masse/charge, il en résulte différents angles de déviation qui, combinés avec une ouverture placée en aval, permettent ainsi la séparation en fonction du rapport masse/charge.

Dans le mode de profil en profondeur (figure II.18.b), tous les ions qui ont la même énergie prennent la même trajectoire de vol à travers l'unité de déflexion à 90°. En principe, l'unité de déviation n'est pas capable de séparer les ions en fonction du rapport masse/charge. Cependant, leur parcours est modifié s'il existe une corrélation entre le rapport masse/charge et l'énergie cinétique des espèces comme c'est le cas pour les clusters d'Argon. Les clusters les plus lourds ont ainsi davantage d'énergie cinétique et ont donc une distance plus longue à franchir dans l'unité de déflexion. Le faisceau est alors distribué spatialement en énergie pour traverser l'ouverture en aval, ce qui sépare les clusters d'ions en fonction du rapport masse/charge. Le faisceau entre alors dans la colonne optique commune avec la source FIB Ga<sup>+</sup>.

## II.2.2. Analyseur à temps de vol

Après la formation d'ions secondaires, ceux-ci sont collectés et séparés selon leur rapport  $m/z$ . Le fonctionnement de tous les types d'analyseurs en masse repose sur les propriétés des particules chargées en mouvement soumises à des champs électromagnétiques. Les performances d'un analyseur peuvent être décrites suivant certains paramètres dont les principaux sont la gamme de rapport  $m/z$  accessible, la transmission (c'est-à-dire le nombre d'ions détectés par rapport au nombre d'ions formés) et le pouvoir de résolution, ici la capacité de l'analyseur à séparer des espèces de rapport  $m/z$  voisins, appelé aussi la résolution en masse.

Au cours de cette thèse, le travail a été exclusivement réalisé sur des appareillages ToF-SIMS avec un analyseur à temps de vol utilisant un « reflectron » dont la description sera exposée en détail ci-dessous.

### II.2.2.a. Principe de fonctionnement

La technique ToF-SIMS utilise un analyseur à temps de vol (*Time-of-Flight*, ToF). Dans cette configuration, les ions secondaires sont accélérés à un potentiel donné et entrent dans une chambre de vol libre sous UHV dans laquelle ils ne sont a priori soumis à aucun champ extérieur. La durée de ce vol libre est alors directement dépendante du rapport  $m/z$  de l'ion secondaire.

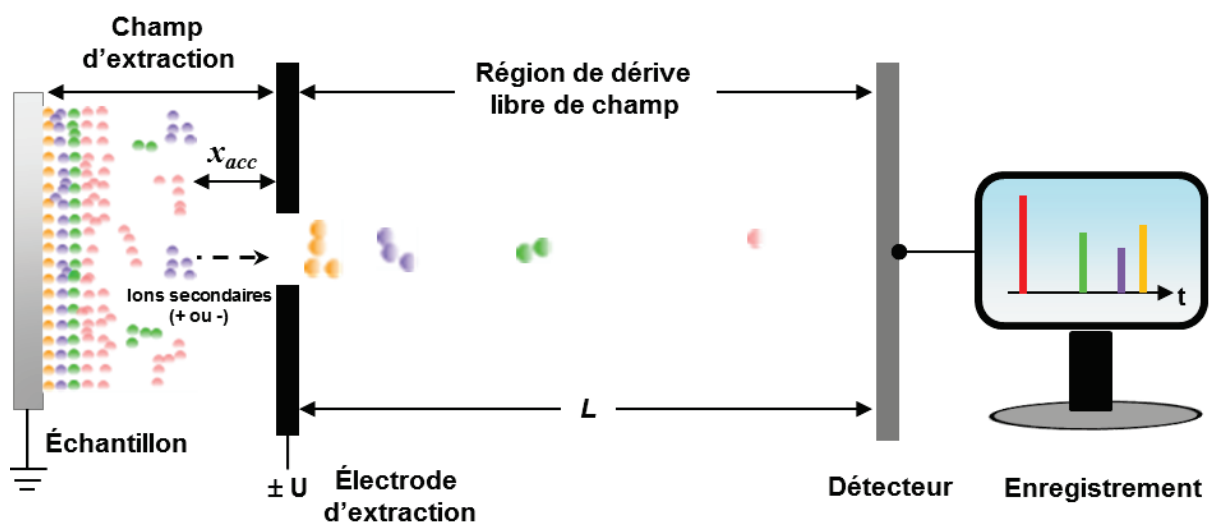


Figure II.19. Schéma de principe de l'analyseur à temps de vol dans une géométrie simplifiée [4]

En conséquence, la vitesse acquise par un ion accéléré à une énergie donnée dans un champ électrique est inversement proportionnelle à la racine carrée de son rapport  $m/z$ . De ce fait, des ions de même énergie cinétique mais de rapports  $m/z$  distincts parcourent la même distance en des temps différents. La durée du temps de vol permet donc de déduire le rapport  $m/z$  pour un ion donné. Dans une géométrie simplifiée, l'analyseur à temps de vol est constitué de deux régions (figure II.19). La première constitue la zone dans laquelle les ions sont soumis à un champ électrique uniforme  $E$  dont la longueur  $x_{acc}$ , est dite d'« accélération ». La seconde représente la région « libre de champ » d'une longueur  $L$  variable (généralement 1 à 2 m selon les appareillages et pour le ToF-SIMS V d'environ 1 m) que les ions parcourent à vitesse constante.

Lors de l'éjection des ions secondaires de la surface de l'échantillon, ceux-ci forment un nuage de particules chargées. Afin de les extraire, une tension  $U$  est appliquée de façon à ce que les ions parcourent la distance  $x_{acc}$  jusqu'à la grille d'extraction. Le champ électrique auquel est soumis chaque ion s'écrit :



$$E = \frac{U}{x_{acc}} \quad (\text{Eq. II.4})$$

La force résultant de ce champ électrique s'exprime alors comme :

$$\sum F = ze \frac{U}{x_{acc}} = m \cdot a = m \frac{d^2 x_{acc}}{dt^2} \quad (\text{Eq. II.5})$$

où  $m$  est la masse de l'ion,  $z$  le nombre de charges élémentaires et  $e$  la charge élémentaire.

D'après les équations précédentes, le temps mis pour atteindre la grille d'extraction est donc :

$$t_{acc} = 2x_{acc} \sqrt{\frac{m}{2zeU}} \quad (\text{Eq. II.6})$$

Après extraction, les ions entrent dans le tube de vol où ils ne sont soumis à aucun champ. L'énergie cinétique est donc égale à celle acquise dans la zone d'accélération, d'où :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = zeU \quad (\text{Eq. II.7})$$

La vitesse de l'ion s'exprime alors par :

$$v = \sqrt{\frac{2zeU}{m}} \quad (\text{Eq. II.8})$$

La longueur du tube de vol étant  $L$ , le temps nécessaire pour parcourir le tube est donc :

$$t_L = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2zeU}} \quad (\text{Eq. II.9})$$

Le temps total mis par l'ion pour effectuer l'ensemble du parcours entre la zone d'accélération et le détecteur est donc :

$$t = (2x_{acc} + L) \sqrt{\frac{m}{2zeU}} = \frac{(2x_{acc} + L)}{\sqrt{2zeU}} \sqrt{\frac{m}{z}} \quad (\text{Eq. II.10})$$

L'équation Eq.II.10 permet donc d'expliciter la relation entre le temps de vol et le rapport  $m/z$  d'un ion.

Pour rappel, la résolution en masse résulte de la capacité du détecteur à distinguer des ions de rapport  $m/z$  très proches. L'expression de la résolution en masse peut alors se traduire par :

$$t = K\sqrt{m} \rightarrow dt = K \frac{dm}{2\sqrt{m}} \quad (\text{Eq. II.11})$$

d'où

$$\frac{dt}{t} = \frac{K}{2K} \frac{dm}{\sqrt{m}\sqrt{m}} = \frac{1}{2} \frac{dm}{m} \quad (\text{Eq. II.12})$$

La résolution en masse se déduit alors de l'équation ci-dessus :

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (\text{Eq. II.13})$$

Les limitations de la résolution en masse ne proviennent pas exclusivement des performances du détecteur. Durant l'ionisation, certains facteurs induisent une distribution en masse à différents niveaux :

- la durée du pulse d'ions primaires menant à l'émission, à différents instants, d'ions de même rapport  $m/z$  ;
- la distribution des ions dans l'espace, c'est-à-dire la variation de l'accélération des ions liée à leur position spatiale ;
- la distribution en énergie cinétique : deux ions de même rapport  $m/z$  sont éjectés avec différentes énergies cinétiques initiales.

Ces facteurs entraînent l'élargissement des pics observés sur le spectre de masse ainsi qu'une perte de la linéarité entre le temps de vol et le rapport  $m/z$  établie selon l'équation (Eq.II.10). Ceci requiert donc un étalonnage en masse des spectres grâce à un minimum de deux pics dont les rapports  $m/z$  sont connus.

$$\frac{m}{z} = \frac{2eU}{(2x_{acc} + L)^2} t^2 \quad (\text{Eq. II.14})$$

$$\text{d'où } m \sim t^2$$

En dehors de ce qui concerne la résolution en masse, le changement d'échelle temporelle en rapport  $m/z$  a un effet plus important sur la durée de dérive entre deux ions de faible masse qu'entre deux ions de haute masse comme le montre la relation Eq.II.13. Nous remarquons que l'échelle semble comprimée pour les ions de masse plus élevée. C'est pourquoi l'ensemble des données sont représentées en fonction de  $m/z$ .

Ces limitations ont pu être traitées grâce aux améliorations significatives de l'analyseur ToF. La plus notable est la correction de la distribution en énergie cinétique initiale par la présence d'un miroir électrostatique (« reflectron »). Néanmoins d'autres types d'analyseur ToF existent tels que le TRIFT.

### **II.2.2.b. Principe du « reflectron »**

Le miroir électrostatique (« reflectron ») a été mis au point par Mamyrin *et al* [6] dans les années 1970. Le miroir est constitué d'une série d'électrodes portées à des potentiels croissants formant un champ électrique uniforme qui va repousser les ions (figure II.20). Le principe de fonctionnement repose sur la refocalisation temporelle des ions de même rapport  $m/z$  afin qu'ils atteignent le détecteur en même temps, ceci sans modifier l'énergie cinétique des ions. En pratique, un ion pénétrera d'autant plus profondément dans le « reflectron » que son énergie cinétique est grande. La trajectoire qu'il parcourra sera alors plus longue. De ce

fait, deux ions de même rapport  $m/z$  mais de vitesses initiales différentes seront réfléchis de façon distincte de manière à arriver en même temps sur le détecteur. La résolution en masse est ainsi améliorée.

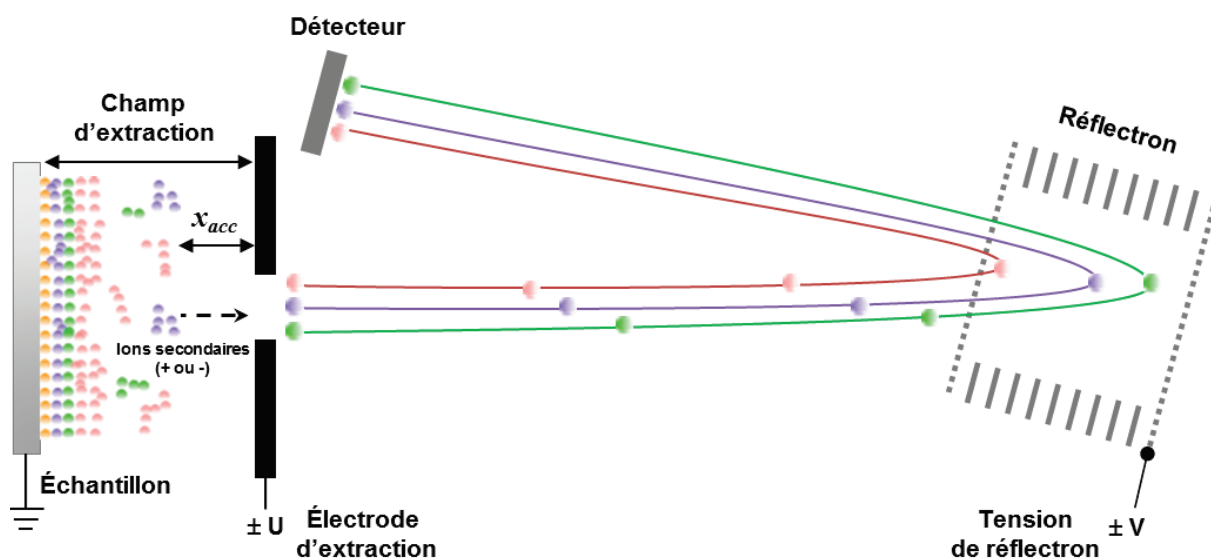


Figure II.20. Schéma de principe de l'analyseur à temps de vol possédant un « reflectron » [4]

L'utilisation du « reflectron » ne se limite pas à la correction de la distribution initiale en énergie cinétique. Elle permet aussi d'ajuster un faisceau d'ions issu d'un matériau isolant grâce à l'accommodation du potentiel dans le miroir électrostatique afin de compenser d'éventuels effets de charges.

### II.2.3. Accessoires complémentaires du FIB ToF-SIMS GCIB

Les équipements ToF-SIMS comportent, outre les éléments décrits précédemment, certains accessoires complémentaires.

Le canon à électrons dénommé « flood gun » est un outil précieux pour stabiliser l'effet de charge de surface lors de l'analyse par faisceau d'ions. Dans les systèmes ToF-SIMS, la compensation de charges est réalisée avec un flux pulsé d'électrons de très basse énergie (de l'ordre de quelques électronvolts) après la phase d'extraction des ions secondaires. Cette méthode est bien adaptée pour le profil en profondeur de matériaux isolants mais aussi dans le cadre de l'étude de matériaux organiques (spectres et profils en profondeur).

Parmi les accessoires de l'instrument, une grande variété de porte-échantillons est disponible pour pratiquer les analyses.

Les porte-échantillons ont été conçus afin de répondre à différentes exigences, notamment lorsque les échantillons ne peuvent être adaptés à la taille de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  ou que l'étude requiert un changement de la température (chauffage/refroidissement) de l'échantillon. Le principal support a été le « Backmount » (figure II.21.a) : ce porte-échantillon standard maintient les échantillons au moyen de cales métalliques attachées sur la face arrière du support (figure

II.21.b). L'intérêt de ce porte-échantillons est d'offrir un nombre important de positions, ce qui permet de charger jusqu'à 18 échantillons. Un support complémentaire a également été utilisé pour le cas où la découpe des échantillons était impossible : il s'agit du « Topmount » (figure II.21.c). Ce support offre une grande base pour des échantillons dont les dimensions dépassent la taille de  $1 \times 2 \text{ cm}^2$  et de grande taille (environ  $15 \times 10 \text{ cm}^2$ ). Chaque support est muni d'une pièce centrale constituée d'une cage de Faraday pour la mesure de courant, de deux grilles, nommées « 1000 Meshgrid » et « A grid », respectivement pour optimiser des réglages de focalisation et d'alignement (figure II.21.d).

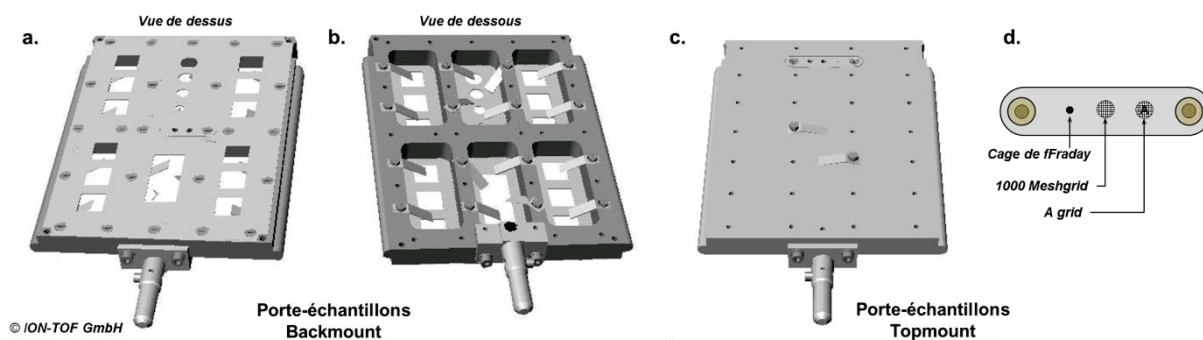


Figure II.21. Description des porte-échantillons : (a) Backmount en vue de dessus ; (b) Backmount en vue de dessous ; (c) Topmount ; (d) pièce centrale constituée d'éléments nécessaires aux réglages de l'analyse ToF-SIMS

L'étude de matériaux organiques peut nécessiter des précautions particulières concernant notamment l'exposition à l'air.

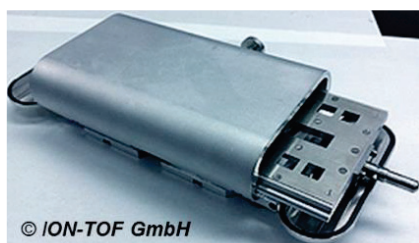


Figure II.22. Photographie du dispositif « transfer vessel ».

Le second système a été un dispositif fixe lié au ToF-SIMS puisqu'il s'agit d'une boîte à gants sous atmosphère régulée d'azote (figure II.23). La boîte à gants a ainsi permis de conserver et préserver les échantillons sous une atmosphère contrôlée grâce à la mise en surpression de la chambre par un flux de gaz  $\text{N}_2$ .

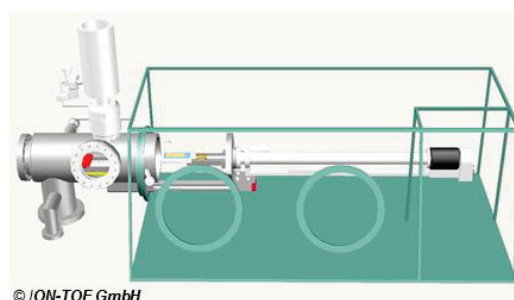


Figure II.23. Schéma de la boîte à gants

## II.3. Acquisition et traitement des données

Le choix du mode d'acquisition est une étape importante lors de l'analyse ToF-SIMS. De base, l'analyse ToF-SIMS est une méthode de caractérisation d'extrême surface qui permet d'obtenir un spectre du nombre d'ions secondaires en fonction du rapport masse/charge avec une résolution en masse très élevée ( $\Delta m/m > 10\,000$ ). Le choix de la source d'ions primaires est un paramètre important pour ce type d'acquisition (voir I.3.2). A noter toutefois que les artefacts de l'analyse dus au degré et au type d'endommagement subi par l'échantillon pendant l'analyse doivent être pris en compte pour mieux discerner les effets réels par rapports à ceux induits par l'analyse. Il s'agit de respecter les conditions dites statiques (voir I.3.1).

Par ailleurs, la combinaison de l'acquisition de spectres et de la pulvérisation offre la possibilité supplémentaire d'obtenir le profil en profondeur de tous types d'échantillons qu'ils soient massifs ou multicouches, d'épaisseur égale à quelques nanomètres ou à plusieurs micromètres, inorganiques et/ou organiques, isolants électriques ou conducteurs. De plus, la technique permet l'acquisition d'images décrivant la répartition spatiale des signaux obtenus (ions secondaires atomiques mais aussi moléculaires).

La multitude de conditions qui peuvent être appliquées pour l'acquisition des données ToF-SIMS nécessite donc une bonne compréhension des différents modes d'acquisition pour sélectionner celui qui est le plus adapté pour une analyse définie. Les différents modes d'acquisition accessibles seront donc détaillés dans la première partie de cette section.

Par ailleurs, les méthodes de traitement des données et de l'étalonnage en masse qui peuvent être mises en œuvre sont également un paramètre important et elles feront l'objet de la seconde partie de cette section.

### II.3.1. Modes d'acquisition

Différents modes d'acquisition sont possibles en analyse ToF-SIMS. Les données sont ainsi enregistrées sous trois types de formats.

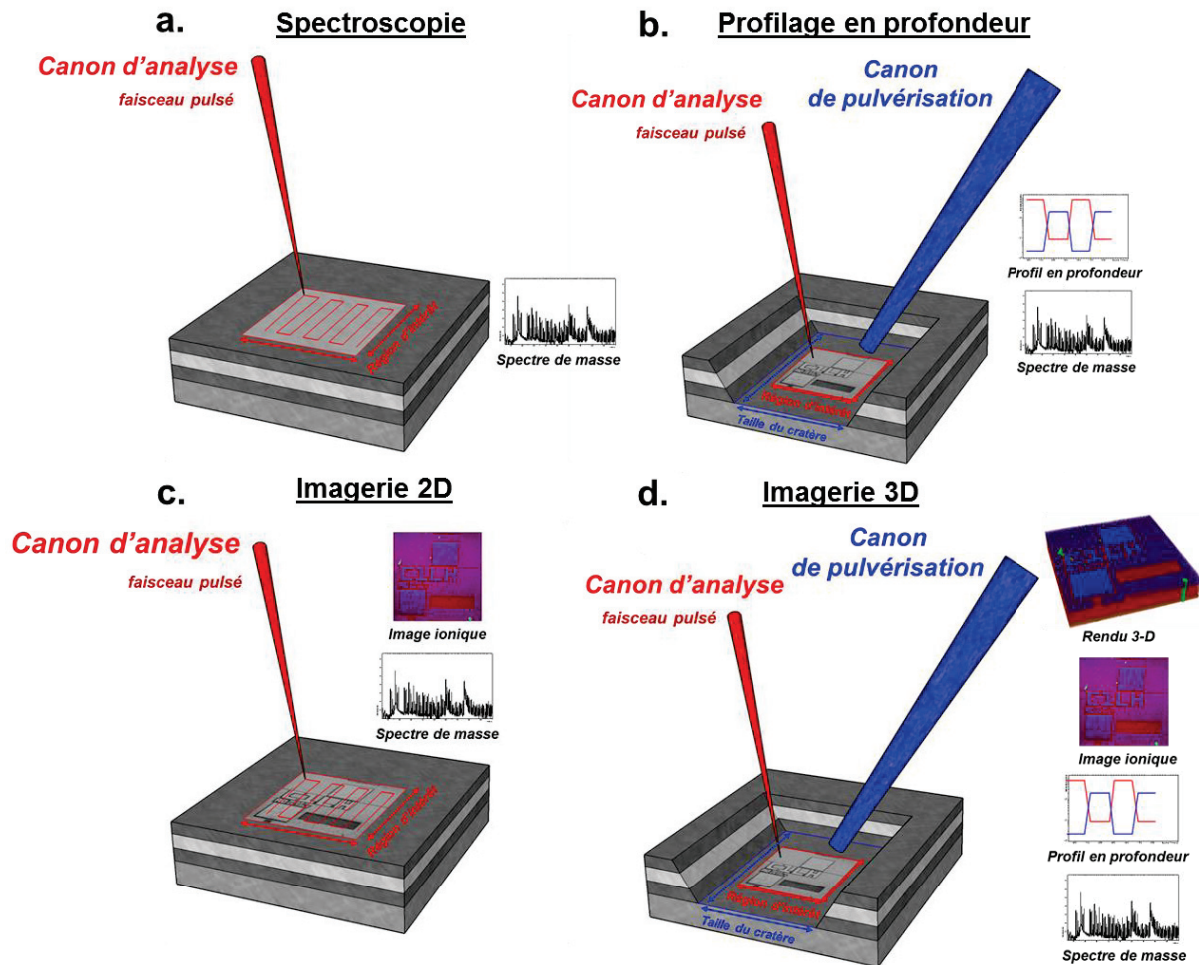


Figure II.24. Illustration des modes d'acquisition et des données résultantes : (a) Spectroscopie, (b) profil en profondeur, (c) imagerie 2D et (d) imagerie 3D [1]

- Les spectres d'intensité en fonction du rapport masse/charge (format obtenu pour tous les modes d'acquisition);
- Les profils en profondeur (format accessible le plus souvent en un mode « dual beam »).
  - Les images 2D et 3D (format disponible pour tous les modes d'acquisition, mais nécessitant des conditions particulières pour obtenir une haute résolution latérale).

### Spectre de masse

L'acquisition de spectres joue un rôle central dans l'analyse ToF-SIMS. Destiné à étudier l'extrême surface d'échantillon, ce mode utilise un canon ionique pulsé qui balaye une région d'intérêt (figure II.24.a). Le canon ionique pulsé est réglé afin d'obtenir une résolution en masse très élevée ( $\Delta m/m > 10\,000$ ). La région d'intérêt (ROI – Region of Interest) choisie est divisée en pixels. Un spectre issu de chacun des pixels analysés est ensuite enregistré. Cette opération est répétée jusqu'à ce que l'ensemble de la région d'intérêt soit scannée par le canon ionique pulsé. Un spectre global est ensuite obtenu par traitement informatique.



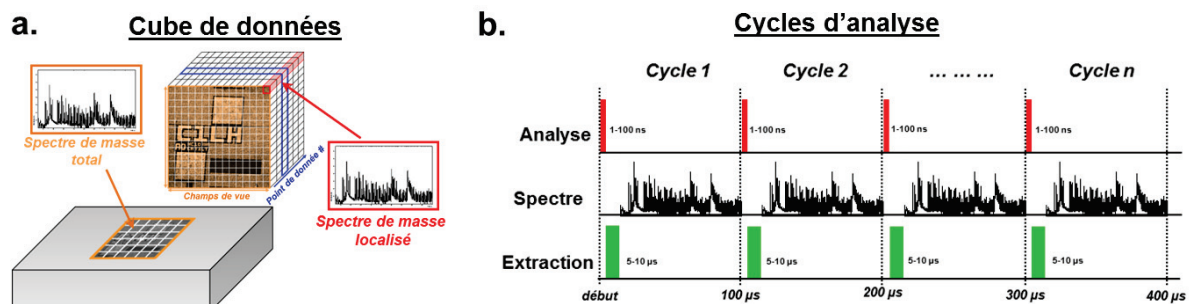


Figure II.25. (a) Schéma du cube de données acquis lors d'une analyse et (b) diagramme des cycles d'analyse

En pratique, chacun des pixels est soumis à un cycle d'analyse qui alterne un pulse de quelques nanosecondes, suivi de l'extraction et de la détection des ions secondaires (figure II.25.b). Les données obtenues forment une grande quantité d'informations qui peuvent être lues de manière localisée ou globale (figure II.25.a).

Lorsque le faisceau d'analyse est extrêmement focalisé (de l'ordre de 5 µm de diamètre), la résolution spatiale obtenue sera optimale (de 100 nm à 1 µm). Ce mode d'acquisition est un mode d'imagerie (figure II.24.c) qui permet de sonder des microstructures mais avec une résolution de masse qui devient proche de l'unité car il n'y a pas de « bunching », c'est-à-dire aucune correction sur les différences de temps de vol des ions Bi sélectionnés. En adaptant le nombre de pixels par image, c'est-à-dire en conservant un échantillonnage approprié, il est possible d'obtenir des images de la répartition spatiale des ions secondaires sur la zone d'intérêt (figure II.26.a).

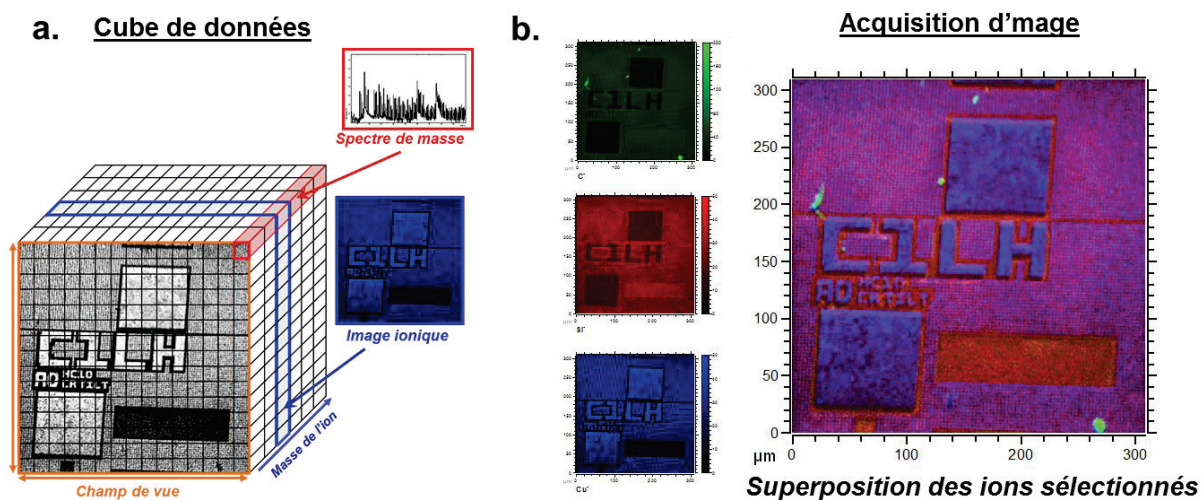


Figure II.26. (a) Schéma du cube de données acquis en imagerie 2D et (b) illustration des images de la répartition spatiale des ions secondaires sur la zone d'intérêt

Lors de l'acquisition, chaque spectre de masse est localisé suivant les coordonnées du pixel. Par traitement des données, il est ainsi possible de reconstruire l'image correspondant à la répartition spatiale de n'importe quel ion présent dans le spectre de masse (figure II.29.b).

Lors de ces acquisitions (spectres et images), il est important de considérer la dose d'ions primaires employée pour sonder la surface. Il s'agit du nombre d'ions primaires par unité d'aire d'analyse. Si la dose d'ions primaires correspond au nombre d'atomes présents par unité d'aire dans la première couche atomique du matériau analysé, cette couche sera complètement décapée. Les modes d'acquisition de spectres et d'images requièrent donc une limitation de la dose d'ions primaires à 1% ou même 1 % de la densité de surface du matériau soit en moyenne  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> ou même  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Ce sont les conditions dites statiques [7] qui permettent de limiter le nombre d'impacts et de conserver un maximum de signatures moléculaires. Ces signatures apparaissent en effet essentiellement émises depuis les zones périphériques des points d'impacts, d'où l'importance d'espacer ces points d'impact. Pour s'assurer que nous sommes dans des conditions statiques, il est procédé à une mesure de la valeur du courant primaire d'analyse sur une cage de Faraday.

L'utilisation d'un canon en mode pulvérisation (le canon d'analyse utilisé en continu ou le plus souvent un autre canon dédié à cet effet) permet d'obtenir un profil en profondeur de n'importe quel type de matériau. Le profil en profondeur combine une analyse en mode statique (spectres et/ou images) avec des phases successives de décapage (figure II.27.b). Cette approche se décrit par les cycles schématisés en figure II.27.

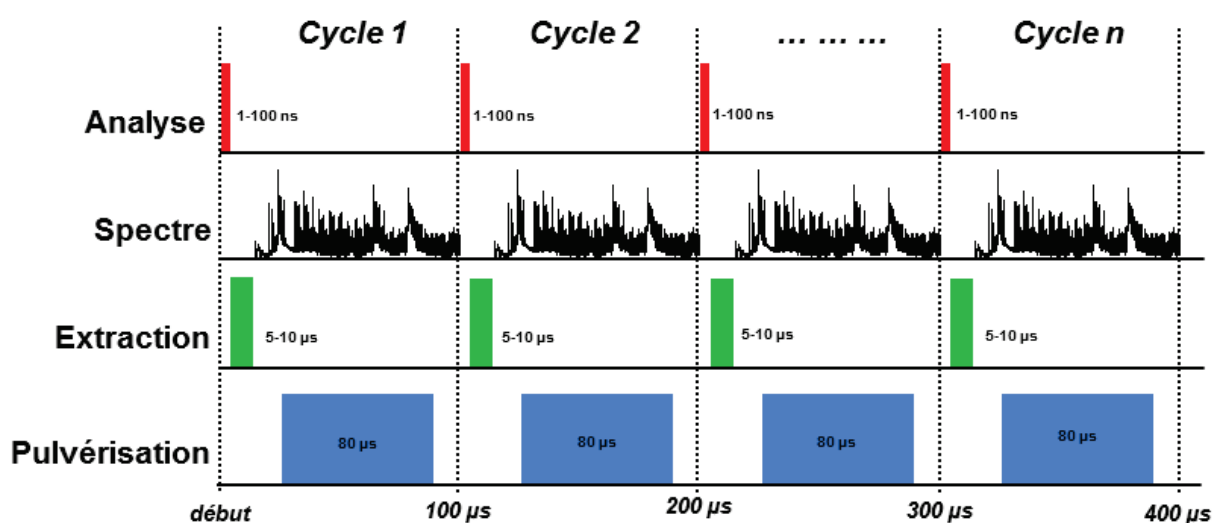


Figure II.27. Diagramme des temps de cycle lors du profil en profondeur [1]

Comme le montre le diagramme des cycles en figure II.27, plusieurs étapes sont alternées. A l'instar du mode d'acquisition des spectres, chaque pixel est ainsi soumis à un pulse d'analyse, suivi de l'extraction et de la détection des ions secondaires, et enfin d'un temps de pulvérisation. Ici, le schéma décrit un mode dit entrelacé. Il existe en effet deux modes de fonctionnement lors du profil en profondeur (figure II.28) : le mode entrelacé (figure II.28.a) et le mode non-entrelacé (figure II.28.b), principalement utilisé lorsque la compensation de l'effet de charge est nécessaire ou pour limiter la dose d'ions Bi pour le profil en profondeur de matériaux organiques.



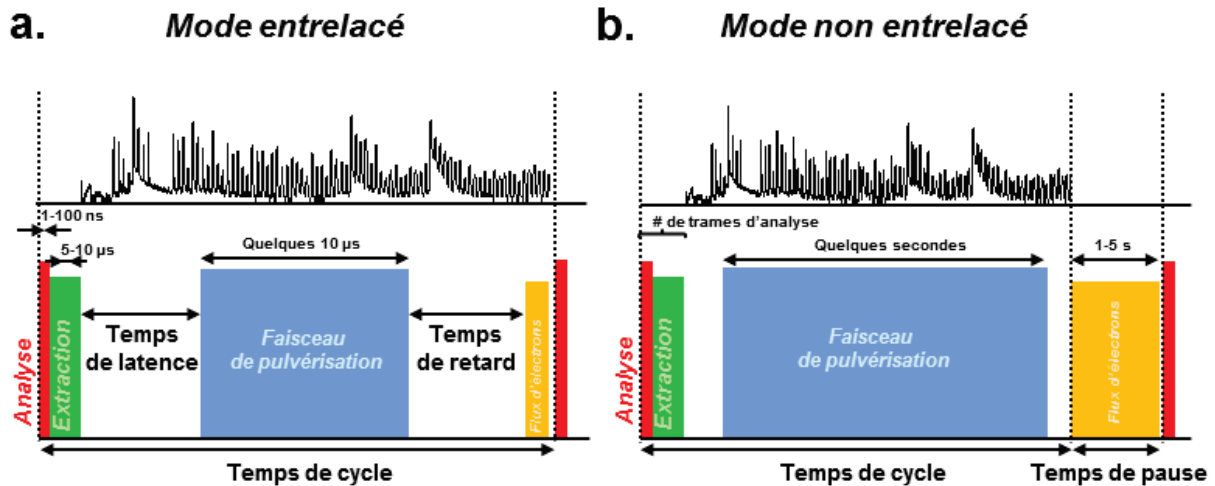


Figure II.28. Diagramme des temps de cycle dans (a) le mode entrelacé et (b) le mode non entrelacé [1]

Dans les deux modes, différents décalages sont mis en œuvre. Les temps de latence (« delay ») et de retard (« lead off ») permettent essentiellement d'éviter l'interférence entre la phase d'acquisition de spectres et celle de pulvérisation. Ils peuvent également être utilisés ajuster le temps de pulvérisation. Le cycle représenté sur la figure II.28.b indique des durées de décapage de l'ordre de la seconde. Cette différence est due à une application globale du temps de cycle pour l'ensemble de la région d'intérêt. Un balayage complet avec le faisceau d'analyse est effectué avant le temps d'abrasion de quelques secondes.

La combinaison des modes profil en profondeur et imagerie permet d'obtenir un rendu tridimensionnel du volume analysé (figure II.29).

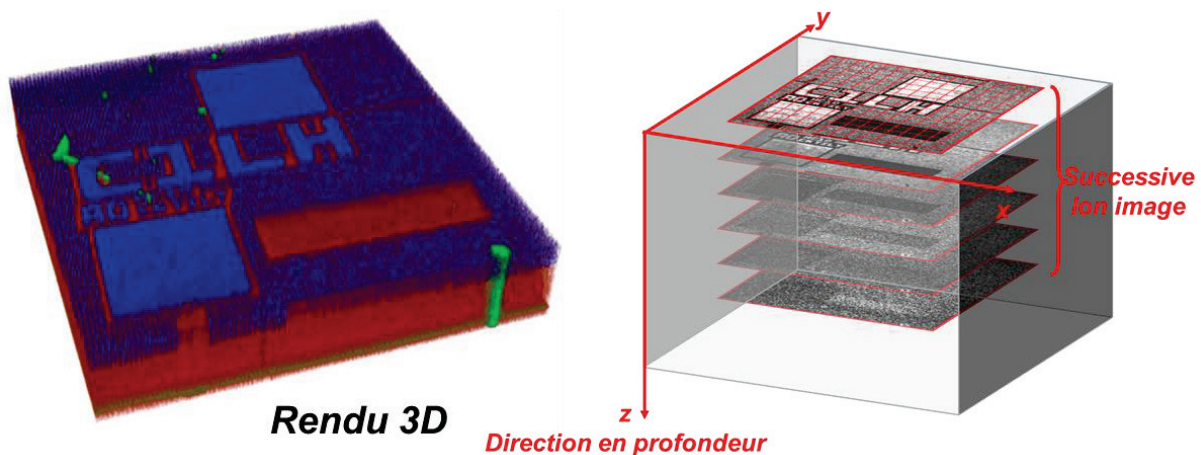


Figure II.29. (à gauche) Représentation 3D de la combinaison d'ions secondaires sélectionnés, (à droite) Projection de la série de tranches avant la superposition en 3D [1]

L'information chimique obtenue au cours des cycles successifs d'analyse conduit à une série de tranches d'image. Le montage de cet empilement offre une visualisation tridimensionnelle de la distribution de chacun des ions secondaires obtenus dans les spectres de masse ToF-SIMS. Ce mode souffre de certains artefacts de représentation. En effet, les images ToF-SIMS conduisent souvent à un inversement de la topographie initiale. Cet effet peut être pris en utilisant des techniques d'analyse de la topographie (AFM ou profilométrie).

### II.3.2. Détails sur les conditions expérimentales

Dans ce paragraphe, nous décrirons tout d'abord la procédure de sélection d'un certain type d'ions  $Ar_n^+$  ainsi que les réglages du faisceau. L'inventaire des différentes conditions d'analyse utilisées au cours des études applicatives sera ensuite décrit. Les choix de réglage seront également discutés lorsque ceux-ci seront spécifiques.

Au cours de notre travail de thèse, un travail de sélection et de réglage a été nécessaire lors de l'utilisation du canon ionique à clusters d'argon. En effet, à la différence des canons ioniques comme  $Cs^+$  et  $Bi_n^+$ , des réglages sont nécessaires en plus des paramètres de focalisation du faisceau d'ions et de l'optimisation du courant d'émission, qui sont les réglages classiques des canons ioniques.

Dans la section II.2.c.ii, le canon ionique à clusters d'argon a fait l'objet d'une description pour l'ensemble des éléments participant à la génération des ions à clusters d'argon. Cela a permis de mettre en évidence deux aspects spécifiques de la formation des clusters d'argon.

Le premier concerne la génération du faisceau d'ions et le fait d'avoir une fraction d'ions doublement chargés. Lors du passage par le filtre de Wien, celui-ci ne différencie pas les agrégats mono chargés de ceux possédant une double charge. Par contre, en ajustant la tension d'anode, il est possible de diminuer la part d'ions doublement chargés.

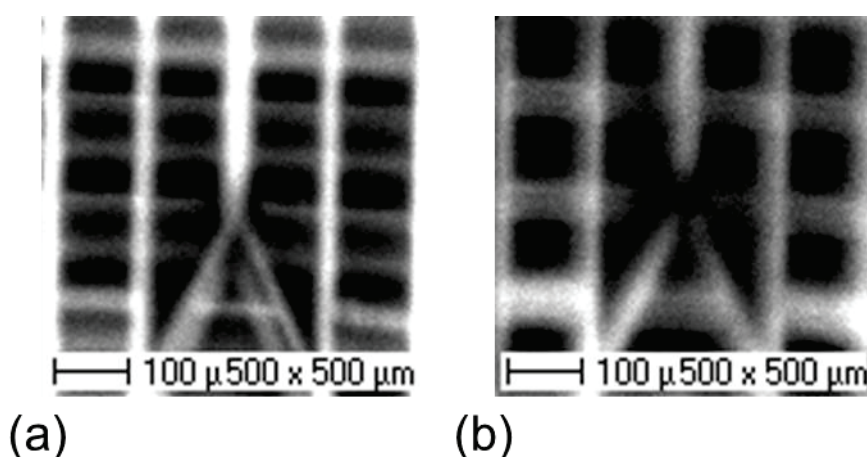


Figure II.30. Images en électrons secondaires de la grille A d'un porte-échantillons ToF-SIMS lorsque le faisceau d'ions à cluster d'argon est composé : (a) d'une forte distribution en ions doublement chargés et (b) d'une faible distribution en ions doublement chargés

Cette diminution peut être contrôlée par une image en électrons secondaires réalisée sur l'emplacement de la grille A du porte-échantillons (figure II.30).

Après avoir réduit la proportion d'ions doublement chargés dans le faisceau d'ions à clusters d'argon, il est nécessaire de maximiser le courant. A cette fin, les différentes étapes de la sélection de masse doivent être prises en compte.

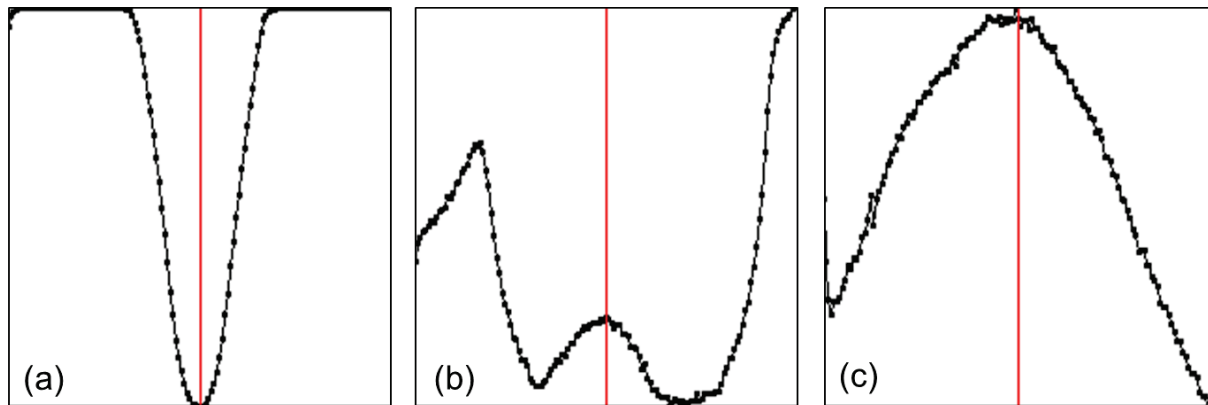


Figure II.31. Observation des distributions du courant primaire d'ions à clusters d'argon : (a) après la sélection en masse par le filtre de Wien, (b) après la déflexion à 90° et (c) en sortie de la colonne optique

Tout d'abord, il est nécessaire de contrôler qu'un maximum de courant primaire atteigne la déflexion à 90°. Le signal décrit en figure II.31.a est représentatif d'un courant primaire maximal en sortie du filtre de Wien pour une taille de clusters sélectionnée. Ensuite, une seconde observation de la distribution du courant en fonction de la position X de la lentille, après déflexion à 90° du faisceau d'ions est évaluée. Celle-ci montre un redressement de la partie centrale (figure II.31.b) qui correspond à la part utile du faisceau d'ions en sortie de la colonne optique (figure II.31.c).

Après avoir réglé les paramètres optiques du canon ionique à clusters d'argon, nous procédons au choix des conditions d'analyse (taille du cluster et énergie). Il est tout d'abord à noter que la fréquence et la résolution de balayage du canon ionique à cluster d'argon est fixe et impose d'utiliser des multiples d'une valeur fixe (1,4628 secondes) pour chaque cycle d'abrasion.

Durant les diverses expériences réalisées dans ce travail de thèse, il est apparu essentiel de compenser les charges dues à l'analyse ToF-SIMS. Pour ce faire, des valeurs de tension de réflectron et de tension de polarisation de l'extraction ont été sélectionnées comme standards, avec des valeurs respectives de -30 V et -20 V en mode négatif et en ajustant l'ensemble des paramètres affectés par ces réglages (principal mode présenté dans ce manuscrit).

L'acquisition des spectres de masse a été effectuée avec un découpage de la région d'intérêt en 64 pixels par 64 pixels. Le cycle d'analyse était respectivement d'une acquisition de spectre de masse pour un scan de décapage (le courant d'ions primaires des clusters d'argon a été maintenu à 1 nA dans la plupart des analyses présentées). Une interruption de 2 à 5 secondes a été prise en compte entre deux cycles d'analyse.

### **II.3.3. Traitement des données**

L'acquisition d'un profil en profondeur ToF-SIMS débute toujours par l'enregistrement d'un spectre de masse correspondant à quelques secondes d'accumulation du signal. Même si celui-ci n'est pas représentatif de la totalité de l'échantillon, il nous sert à sélectionner les principaux ions secondaires dont le profil sera suivi en fonction de la profondeur. Sur l'instrument utilisé, toutes les données sont contenues dans un fichier brut (« raw data ») permettant d'obtenir le profil de n'importe quel ion secondaire après l'acquisition.

#### ***II.3.3.a. Etalonnage en masse du spectre de masse***

Comme il a été discuté dans le chapitre 1 (voir I.3.2), une relation linéaire entre le temps de vol des ions et la racine carrée du rapport  $m/z$  existe sur toute la gamme de  $m/z$ . Ainsi, un étalonnage interne des spectres est possible, en utilisant les ions secondaires a priori toujours détectés (en particulier hydrocarbonés). Nous avons ainsi utilisé des ions secondaires tels que, en mode positif,  $H^+$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$ ... et, en mode négatif,  $C^-$ ,  $CH^-$ ,  $CH_2^-$ ,  $C_2^-$  mais aussi des ions secondaires comme  $O^-$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $S^-$ ,  $O_2^-$  qui sont caractéristiques d'éléments très électronégatifs qui ont une forte probabilité d'ionisation dans ce mode. Un étalonnage en masse plus fin est apporté par l'incorporation des ions secondaires de la forme  $C_xH_y^-$  (x et y entiers) en mode d'ionisation négatif et par l'ajout d'ions secondaires plus caractéristiques des matériaux organiques étudiés.

#### ***II.3.3.b. Identification des ions secondaires caractéristiques d'un matériau organique***

L'identification des ions secondaires spécifiques d'un matériau organique est une étape cruciale pour l'interprétation des données ToF-SIMS. Comme il a été présenté en I.3.2.b.ii, les processus d'ionisation suivent en théorie des règles bien définies. Dans le cas des matériaux organiques, certains mécanismes de création d'ions secondaires peuvent être anticipés selon le type de matériau analysé (voir I.3.2.b.ii) [8-11].

Ainsi il est possible d'obtenir dans certains cas des ions de type  $(M+H)^{+/-}$ . L'exemple de la molécule d' $AlQ_3$  est présenté en figure I.30. Cette molécule est constituée d'« un cœur » d'aluminium lié par des liaisons polaires  $O^-Al^{2+}$  et  $N-Al^{2+}$ . En étudiant le spectre de masse obtenu sur  $AlQ_3$  via un bombardement par des ions  $Bi_3^+$  à 15 keV (condition qui sera décrite comme optimale par la suite – voir III.2.1), des ions secondaires d'intensité élevée correspondant à l'ion  $AlQ_3H^-$  et à l'ion  $Q^-$  ( $C_9H_6NO^-$ ). Le premier est dit ion moléculaire, quant au second, il est lié à la fragmentation de la molécule sous le bombardement ionique conduisant à la rupture des liaisons polaires.

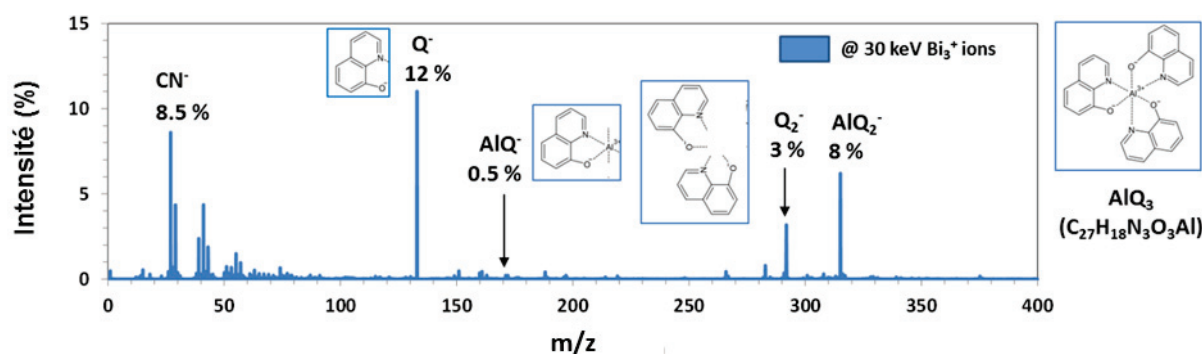


Figure 32. Spectre de masse de l'échantillon  $\text{AlQ}_3$  normalisé par l'intensité totale du spectre acquis avec  $\text{Bi}_3^+$  à 30 keV

En adoptant la même démarche pour l'ensemble des matériaux, il a été possible d'identifier les ions caractéristiques de chacun.

Le premier spectre de masse (cas du PMMA, données non représentés) a montré comme ion de  $m/z$  le plus élevé (dénommé également moléculaire par la suite)  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-$ , cet ion étant issu de la rupture de la chaîne polymère au niveau de la jonction des unités de répétition. De même un ion de type fragment,  $\text{CH}_3\text{O}^-$ , se révèle être d'intensité très élevée pour le PMMA conformément au travail de M.S Wagner [12].

Le premier spectre de masse (cas du PS données non représentés) montre comme ion moléculaire caractéristique  $\text{C}_7\text{H}_7^-$ , cet ion secondaire étant lui aussi issu de la rupture de la chaîne polymère au niveau de la jonction des unités de répétition. De même un ion de type fragment,  $\text{C}_4\text{H}^-$ , se révèle être d'intensité très élevée pour le PS correspondant à la fragmentation d'un cycle aromatique.

En résumé, l'identification des ions moléculaires spécifiques d'un matériau organique peut être réalisée avec l'aide de mécanismes théoriques de l'ionisation de molécules (voir I.3.2.b.ii). Les ions de type fragment peuvent être prédits grâce aux travaux de M.S Wagner [12]. Cette démarche n'est toutefois pas toujours couronnée de succès et il est prudent de faire référence à des spectres de masse pour des matériaux organiques proches de la structure chimique étudiée.

### II.3.3.c. Etalonnage en profondeur et normalisation des intensités

#### Etalonnage en profondeur

Afin de pouvoir étudier certains effets comme la dégradation ou la morphologie des couches, il a été nécessaire d'étalonner en profondeur les profils en profondeur obtenus pour évaluer le taux de pulvérisation.

Pour ce faire, une méthode éprouvée dans la littérature a été utilisée [12]. Celle-ci consiste à déterminer l'interface lorsque l'intensité du signal diminue d'un facteur 2. Néanmoins pour plus de précision un outil de localisation des interfaces intégré au logiciel de traitement des

données SurfaceLab6 a été préféré. Une fois l'interface identifiée et la valeur de l'épaisseur globale connue (mesure par ellipso-métrie - voir II.4.2), il est possible d'établir le taux de pulvérisation. Grâce aux mesures de courant des ions primaires du canon de pulvérisation, il est possible de contrôler la dose d'ions totale nécessaire pour accéder à l'interface de la couche.

En calculant le rapport entre le volume analysé (l'épaisseur et les dimensions du cratère donnant un volume) et la dose d'ions totale, il a été possible de déterminer les valeurs du taux de pulvérisation volumique pour chaque condition d'analyse discutée en III.2.2.

Parallèlement, grâce à la valeur du taux de pulvérisation, il est possible de convertir l'échelle du temps de pulvérisation en échelle de profondeur. Lorsque le profil est constitué d'un multicouche, la démarche est appliquée indépendamment de chacune des couches puis les échelles sont « accolées » pour décrire une échelle totale de la profondeur.

### **Normalisation des intensités**

Une normalisation des intensités a été nécessaire afin de pouvoir comparer des variations des intensités des ions secondaires dans un profil en profondeur ou pour comparer des résultats issus de différentes analyses entre eux. Pour cela, une somme des intensités des ions sélectionnés a été calculée pour chaque point de mesure, puis le rapport de l'intensité de chaque ion secondaire et de cette somme a été déterminé.



## II.4. Description des techniques d'analyse complémentaire

L'analyse ToF-SIMS est capable de fournir une information chimique d'extrême surface à très haute sensibilité et spatialement résolue sur une grande variété de matériaux et de structures. Toutefois, dans de nombreux cas, cette seule information soit n'est pas assez fiable soit est insuffisante pour caractériser totalement les matériaux. Des mesures complémentaires sont donc requises, que ce soit sur la structure ou sur la composition chimique en profondeur. Ceci correspond à la démarche classique en analyse de surface car aucune technique ne peut répondre à toutes les questions liées à la surface des matériaux.

Afin d'obtenir des informations additionnelles sur les échantillons étudiés, différentes techniques ont été utilisées et seront brièvement présentées. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec des experts des différentes techniques. Ce travail d'une grande importance a ainsi permis de compléter les résultats ToF-SIMS.

### II.4.1. Méthodes de profilométries mécanique et optique

Les mesures de profilométrie ont été obtenues grâce à une collaboration avec le LITEN. Elles ont été réalisées par P. Lienhard. Différentes techniques permettent d'obtenir une information sur l'état de surface d'un échantillon. La méthode la plus couramment employée est la profilométrie. Celle-ci utilise des systèmes de mesure optique ou mécanique.

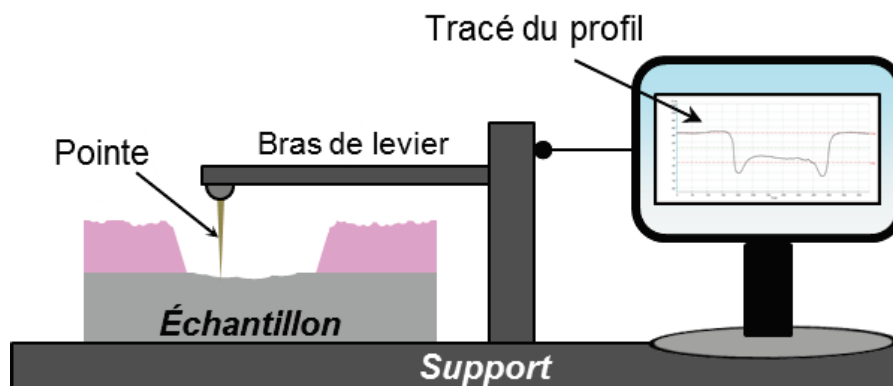


Figure II.33. Schéma de principe de la profilométrie mécanique

La méthode de mesure mécanique consiste à balayer la surface au moyen d'une série de contacts linéaires à l'aide d'une pointe (figure II.33). Un capteur solidaire à la pointe permet de mesurer les variations de la hauteur en fonction du déplacement horizontal sur la surface. Pour les matériaux fragiles, notamment les matériaux organiques, il est possible d'opérer un contrôle sur la force d'appui de la pointe.

Les deux principales méthodes de mesure optique sont la microscopie interférométrique et la microscopie confocale.

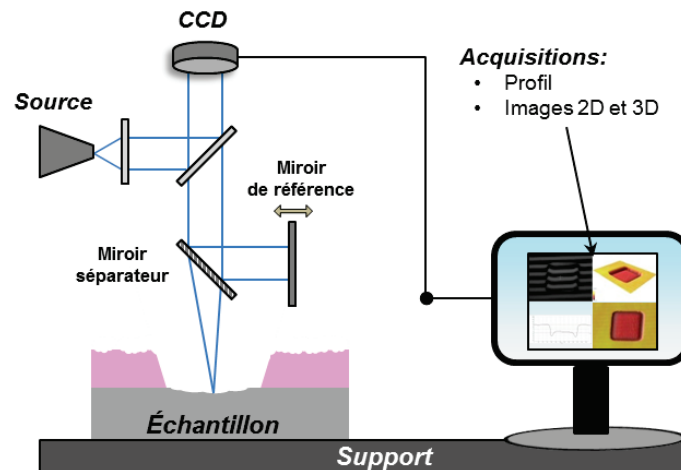


Figure II.34. Schéma de principe de la profilométrie optique en mode interférométrique

La première consiste à diviser la lumière d'une source à l'aide d'un miroir séparateur, une partie du faisceau est dirigée sur la surface de l'échantillon et une autre sur un miroir de référence (figure II.34). Après réflexion, les deux faisceaux sont collectés au niveau du miroir séparateur de façon à se superposer. La différence de chemin optique entre les deux faisceaux génère ainsi des franges d'interférence. Le réseau des franges d'interférence est ensuite enregistré par une caméra CCD. Pour accéder à la hauteur relative de chaque point de la surface, il est nécessaire de faire varier le réseau des franges d'interférence en déplaçant le miroir de référence et de mesurer l'intensité réfléchie au cours du décalage.

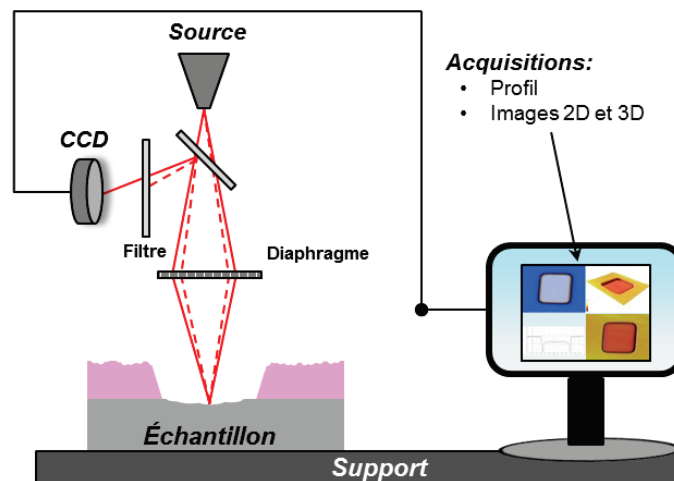


Figure II.35. Schéma de principe de la profilométrie optique en mode confocal

La méthode de microscopie confocale est basée sur l'utilisation d'un laser. Grâce à un diaphragme placé en amont du détecteur, le faisceau est détecté uniquement quand celui-ci provient d'un point focal (figure II.35). Le déplacement du détecteur suivant l'axe vertical permet de changer la position du plan focal, ce qui permet d'obtenir une série de coupes optiques des plans focaux de la surface de l'échantillon.



Les mesures d'épaisseur ont été réalisées sur un profilomètre mécanique *Alphastep 500* de Tencor (KLA-Tencor, Milpitas, CA, USA). Le balayage a été effectué à une vitesse de 100  $\mu\text{m/s}$  sur une ligne de 1 mm en appliquant avec la pointe une force de 1 N. Le profil a été relevé deux fois aux environs du centre du cratère suivant l'axe X puis l'axe Y. Les valeurs du profil ont ensuite été ajustées en prenant pour référence les plateaux présents de part et d'autre du fond du cratère.



© KLA-Tencor Co.

**Figure II.36. Photographie du profilomètre mécanique [1]**



© Sensofar, Co.

**Figure II.37. Photographie du profilomètre optique**

Des mesures de l'état de surface ont été également menées avec un profilomètre optique 3D *PLu neox* de Sensofar (Sensofar, Carefree, AZ, USA). Les mesures topographiques ont été réalisées en mode interférométrique pour des cratères inférieurs à 50 nm de diamètre. A l'inverse, les cratères supérieurs à 50 nm de diamètre ont été obtenus avec le mode confocal. Un objectif d'agrandissement 20x a été employé pour les deux modes. La zone d'intérêt des mesures était de 637 x 477  $\mu\text{m}^2$  avec une taille de pixel de 0,83x0,83  $\mu\text{m}^2$ .

Le profilomètre optique a permis d'évaluer l'allure des cratères et de juger de la planéité du fond de cratère obtenu par ToF-SIMS. En effet, les méthodes optiques ont toutes deux une très bonne résolution verticale d'environ 10 nm. Toutefois, elles sont sensibles aux propriétés optiques des surfaces analysées comme la réflectivité. Pour des raisons de fiabilité, le choix a alors été fait d'utiliser la profilométrie optique pour étudier l'état des cratères (forme, uniformité ...) et d'utiliser la profilométrie mécanique pour estimer les épaisseurs des couches.

### II.4.2. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie consiste à mesurer le changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion (ou transmission) sur un échantillon comme le décrit le schéma de la figure II.38.

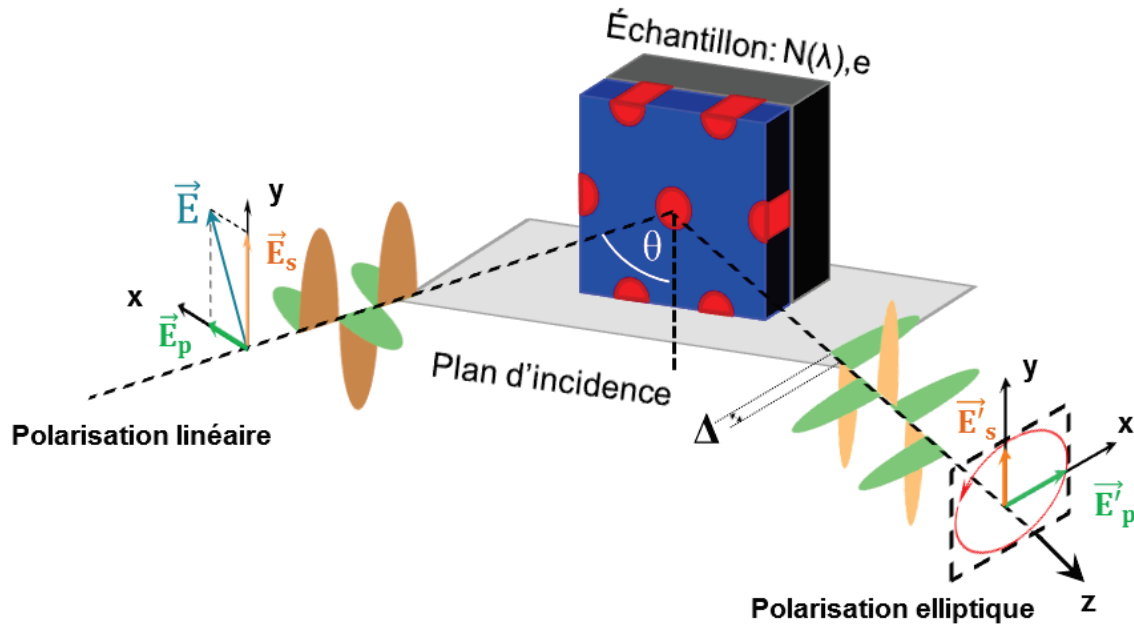


Figure II.38. Schéma de principe d'analyse ellipsométrique [13]

La lumière est composée d'une grande variété d'ondes électromagnétiques qui sont constituées d'une phase et d'une amplitude. Les propriétés électriques de ces ondes peuvent être décomposées en deux composantes orthogonales l'une par rapport à l'autre et toujours normales au plan de propagation de l'onde (plan d'incidence).

La lumière naturelle possède une orientation du champ électrique aléatoire mais certaines sources lumineuses ont une orientation préférentielle (lumière polarisée) et peuvent être linéaires (si les composantes des ondes sont égales en phase et en amplitude), circulaires (lorsque les composantes sont opposées en phase mais égales en amplitude) ou elliptiques (composées d'ondes aléatoires en phase et en amplitude). Lorsque la lumière polarisée interagit avec une surface, le faisceau est partiellement réfléchi et la polarisation est modifiée. En ellipsométrie, l'intérêt est de suivre les changements de polarisation de l'onde et donc d'en identifier l'orientation. Pour parvenir à une telle mesure, il est nécessaire de produire au préalable une lumière polarisée grâce à un polariseur et ensuite la diriger vers l'échantillon. La lumière polarisée linéairement se reflète sur la surface de l'échantillon et devient une lumière polarisée elliptiquement. Elle est ensuite collectée par un analyseur généralement composé d'un polariseur tournant en continu.

$$r_p = \frac{E'_p}{E_p} \text{ et } r_s = \frac{E'_s}{E_s} \quad (\text{Eq. II.15})$$

La réponse mesurée fournit le rapport des coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$  qui sont les coefficients de Fresnel des ondes p (dans le plan d'incidence) et s (perpendiculaire au plan d'incidence). Ce rapport est un nombre complexe qui est donné par l'équation suivante :

$$\rho(\theta, \lambda) = \frac{r_p}{r_s} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{Eq. II.16})$$

Le changement de polarisation est représenté par le rapport d'amplitude ( $\tan \psi$ ) et la différence de phase ( $\Delta$ ) pour une mesure effectuée à un angle d'incidence  $\theta$  et à une longueur d'ondes  $\lambda$  donnée. Après avoir établi un modèle optique approprié (substrats, nombre de couches, épaisseur et constantes optiques pour chaque couche), les valeurs de  $\psi$  et  $\Delta$  fournies par le modèle sont confrontées aux valeurs expérimentales par un processus itératif d'optimisation. Le calcul des paramètres de l'échantillon permet soit d'obtenir les indices  $n$  et  $k$  d'un substrat et d'une couche d'épaisseur connue, soit de déterminer l'indice de réfraction  $n$  et l'épaisseur de la couche  $e$  en connaissant le coefficient d'extinction  $k$  (mesure la perte d'énergie d'un rayonnement électromagnétique traversant le milieu). La mesure de la phase  $\Delta$  est particulièrement sensible à l'épaisseur des couches et permet de détecter des variations de l'ordre du nanomètre.



Figure II.39. Photographie d'un ellipsomètre M-2000D WOOLLAM [1]

Durant le travail de thèse, cette technique a été employée pour obtenir une mesure fiable de l'épaisseur des films PS-*b*-PMMA. Les mesures d'ellipsométrie ont été obtenues grâce à une collaboration avec le service patterning. Elles ont été réalisées par A. Gharbi sur un ellipsomètre M-2000D de chez Woollam (J.A. WOOLLAM Co., Lincoln, NE, USA) dont la gamme spectrale UV-visible- proche IR est de 193 à 1690 nm (0,73 - 6,42 eV) (figure II.39). L'analyse de l'épaisseur du film a été effectuée aux trois angles d'incidences de 55°, 65° et 75° dans la gamme de longueur d'ondes 300 - 1690 nm.

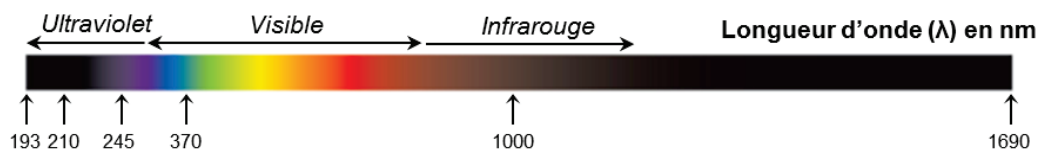


Figure II.40. Illustration de la gamme spectrale atteignable avec un ellipsomètre M-2000D WOOLLAM

Pour chacune des mesures, l'épaisseur et l'indice de réfraction ont été simultanément ajustés via un modèle de Cauchy [13] préétabli par C. Licitra pour les films PS-*b*-PMMA.

Par rapport à d'autres techniques comme la diffusion des rayons X, l'ellipsométrie a l'avantage de fournir une valeur précise de l'épaisseur des matériaux organiques. En se basant

sur les mesures d'épaisseur obtenues en ellipsométrie spectroscopique, il a été possible d'établir l'échelle en profondeur des profils ToF-SIMS et de déduire précisément les taux de pulvérisation des matériaux organiques pour différents types de canons ioniques et de conditions expérimentales.

### II.4.3. Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les mesures SEM ont été obtenues grâce à une collaboration avec le service patterning. Elles ont été réalisées par A. Gharbi sur un microscope électronique à balayage *CD-SEM S-9300* de chez Hitachi (Hitachi-Hitec, Tokyo, Japan). Le microscope CD-SEM (pour dimension critique – Critical Dimension) est un outil essentiel pour mesurer les dimensions des motifs formés par les procédés de lithographie. Cette technique a été utilisée pour contrôler la structure des blocs dans les films de copolymères à bloc PS-*b*-PMMA (analyse de la surface et de sections transversales). Un condensé du principe de la microscopie électronique a été précédemment présenté en I.2.1.



© Hitachi, Ltd.

Figure II.41. Photographie du CD-SEM S-9300

Dans le cas présent, la mesure a été effectuée avec un canon à électrons sous une tension de 500 V. Les films auto-assemblés en copolymères à bloc ont été immergés dans une solution acide acétique (99 % wt) pendant 10 min, suivis d'un rinçage à l'eau déionisée (DI - Deionized). L'acide acétique permet en effet d'améliorer le contraste en électrons secondaires grâce à la gravure du PMMA présente dans les domaines en surface. L'image en vue de dessus (représentée sur la figure II. 42.a) réalisée en électrons secondaires, a ainsi permis de confirmer l'organisation en surface, ici en lamellaire. De même, les images prises en section croisée (figure II. 42.b) ont montré les effets des procédés de retraits du PMMA sur les films organisés en lamelles perpendiculaires à la surface du substrat.

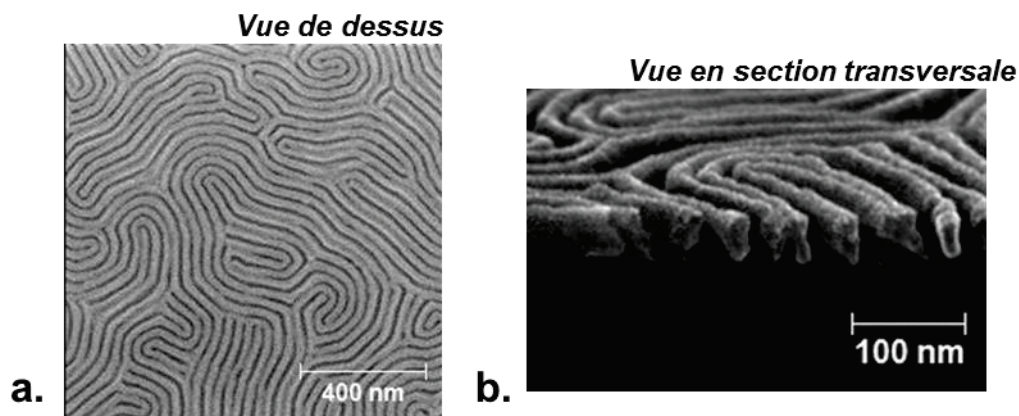


Figure II.42. Images SEM d'un copolymère à bloc PS-*b*-PMMA cylindrique évidé de son PMMA (a) en vue de dessus et (b) en section transversale

L'utilisation d'un SEM est indispensable pour confirmer des structures de surface dont les dimensions sont inférieures aux limites de résolution spatiale du ToF-SIMS. Dans le cadre de l'analyse de matériaux organiques, les informations peuvent parfois être restreintes par l'exposition au faisceau d'électrons ou encore par la préparation des échantillons comme le retrait du PMMA.

#### II.4.4. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique, précédemment décrite en I.2.1, est une technique permettant de visualiser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle nanométrique et de cartographier certaines de ses propriétés (mécaniques, électriques, magnétiques, adhésives, ...).

Le principe de l'AFM repose sur la mesure des forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, force électrostatique, ...) s'exerçant entre les atomes de la surface à analyser et les atomes qui constituent l'apex de la pointe (voir le schéma de la figure II.43). Pour cela, la pointe est fixée sur un microlevier et l'échantillon est placé sur une céramique piézo-électrique qui assure un contrôle précis des déplacements de la platine dans les trois directions de l'espace  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Lorsque la surface est approchée de la pointe, les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon provoquent une déflexion du microlevier qui est proportionnelle à l'intensité de la force. Grâce à un faisceau laser, réfléchi sur la face arrière du microlevier et dirigé vers une photodiode à quatre quadrants, il est possible de mesurer cette déflexion.

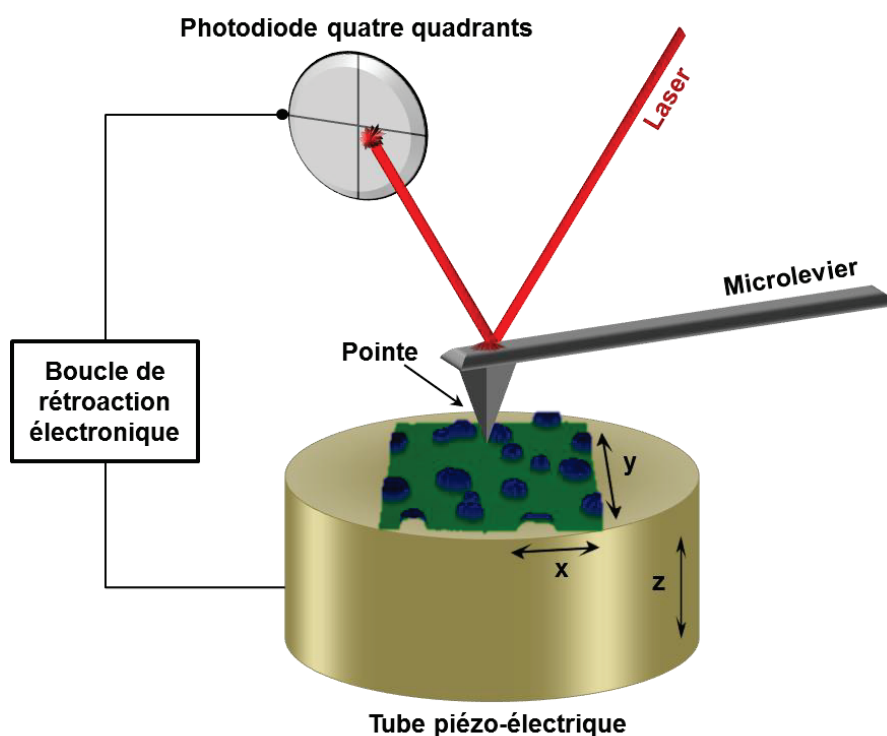


Figure II.43. Schéma de principe de la microscopie à force atomique en mode « tapping »



Quand le faisceau n'est pas dévié, celui-ci atteint le centre de la photodiode et illumine identiquement les quatre quadrants. Si le faisceau subit une déviation, il se produit une différence de tension entre chacun des quartiers qui est utilisé par une boucle de rétroaction afin de détecter la position verticale du microlevier.

Les différentes mesures AFM ont été réalisées avec le mode Tapping. Ce mode est un mode oscillant appelé généralement modulation d'amplitude AFM (AM –AFM – Amplitude Modulation AFM). Il consiste à effleurer par intermittence, avec la pointe, la surface de l'échantillon. Dans le cas où la pointe touche la surface, il s'agit de « Tapping répulsif »; dans le cas où elle frôle la surface, il s'agit alors de « Tapping attractif ». La vibration de la pointe solidaire au microlevier est créée par un élément piézo-électrique ou bimorphe, avec une amplitude  $A$  et une période  $T_0$ , ce qui va permettre à la pointe de se rapprocher ou de s'éloigner périodiquement de la surface. Durant le balayage horizontal, l'amplitude, qui est détectée par la différence d'éclairage des photodiodes, est maintenue constante par une boucle de rétroaction. Le signal d'erreur généré et les déplacements verticaux du scanner nécessaires pour maintenir l'amplitude constante sont enregistrés et servent à la reconstitution du relief de l'échantillon.

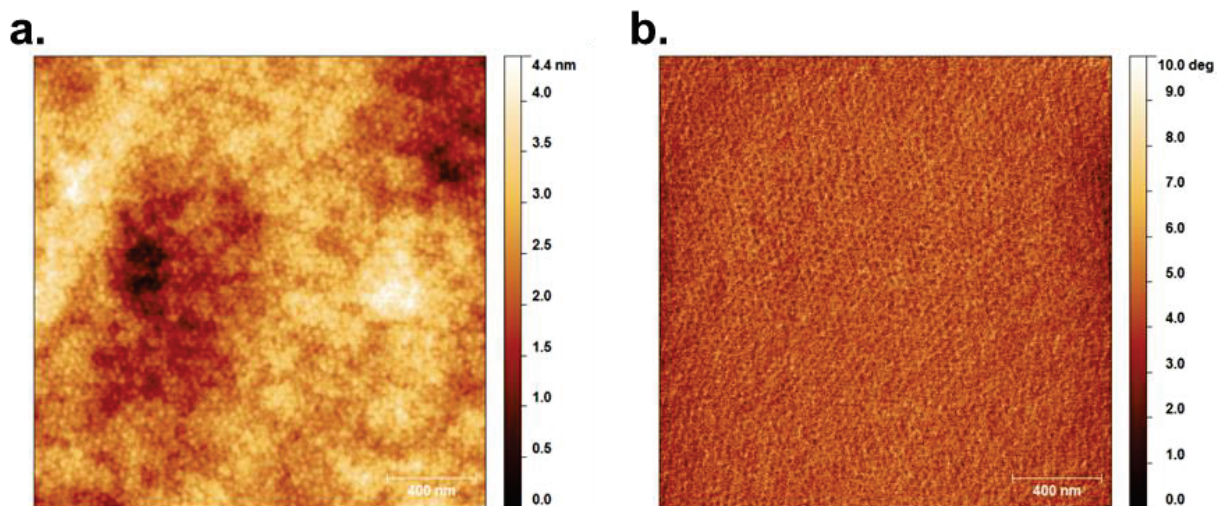


Figure II.44. Images AFM de surface d'un copolymère à bloc PS-*b*-PMMA cylindrique (a) de la topographie et (b) de la phase

Par exemple, dans le cas des copolymères à bloc, l'image de l'amplitude, représentée en figure II.44.a, permet d'obtenir la topographie de la surface mais ne permet pas de discriminer précisément les domaines des matériaux PS et PMMA. Le mode Tapping fournit également une image du déphasage de la vibration (figure II.44.b) qui révèle parfaitement les domaines des deux matériaux.

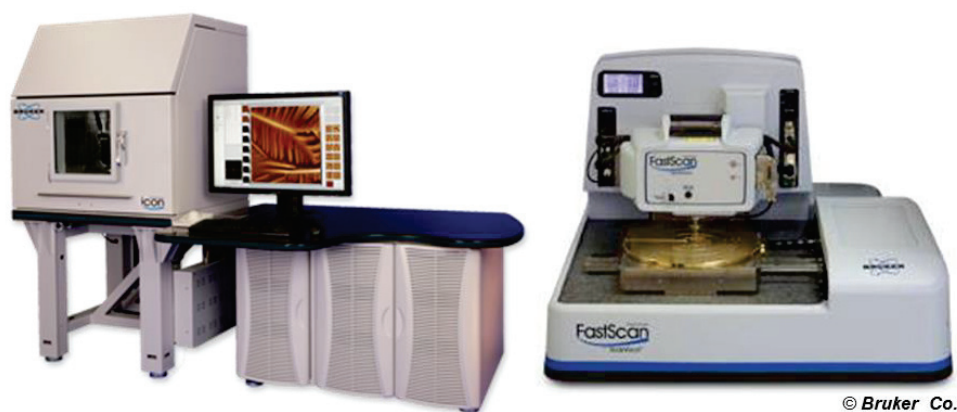


Figure II.45. Photographie du microscope AFM dimension Icon (à gauche) et du module d'analyse (à droite)

Les mesures d'AFM ont été obtenues grâce à une collaboration avec Camille Marie. Elles ont été réalisées par Camille Marie avec un microscope Dimension Icon de Bruker (Bruker, Santa Barbara, CA, USA). Le microlevier utilisé était un microlevier de silicium BudgetSensors® de chez Nanosensors (Wetzlar-Blankenfeld, Allemagne) intégrant une pointe de rayon de courbure inférieur à 10 nm. La constante de raideur du microlevier était de l'ordre de 30 à 70 N.m<sup>-1</sup>, et de fréquence de résonance libre mesurée à environ 300 kHz. Lors de l'acquisition des images, la vibration du microlevier a été excitée à une fréquence inférieure de quelques dizaines d'Hertz à la fréquence de résonance libre, et la fréquence d'oscillation libre  $A_0$  était d'environ 50 Hz. Les images de topographie et de phase à 10 x 10  $\mu\text{m}^2$  ont été acquises avec une vitesse de balayage de 0,80 ligne/s.

Les mesures AFM ont été utilisées pour évaluer la rugosité liée à la pulvérisation des matériaux organiques, en particulier, celle due au faisceau d'ions à clusters d'Argon. L'utilisation du mode Tapping a permis d'obtenir une haute résolution latérale (1 – 5 nm) et d'exercer une force minime sur les échantillons organiques.

#### **II.4.5. Spectrométrie photoélectronique par rayons X (XPS)**

La spectroscopie photoélectronique par rayons X consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis par les atomes ionisés lors du bombardement de l'échantillon avec des photons X. Lorsque les photons pénètrent dans un matériau, différents types d'interaction peuvent se produire entre les photons et la matière : diffusion Rayleigh, diffusion Compton, ionisation (avec émission de photoélectrons, de Rayons X de fluorescence et d'électrons Auger). Même si des électrons Auger sont également détectés, l'analyse XPS s'intéresse en particulier aux photoélectrons qui proviennent de l'ionisation de l'atome et sont éjectés à partir des niveaux de cœur. Les photoélectrons possèdent en effet une énergie cinétique correspondant à la différence entre l'énergie des photons connue et l'énergie de liaison qu'avaient ces photoélectrons dans l'atome. L'identification de cette dernière permet l'identification de l'atome. Leur émission se produit uniquement lorsque l'énergie des photons incidents est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron.

En tenant compte de la probabilité d'ionisation, de la profondeur d'information liée à chaque photoélectron (de l'ordre de quelques nm) et de la transmission de l'analyseur, il est possible d'obtenir la composition chimique de l'échantillon (sous la forme de pourcentages atomiques) pour tous les éléments détectables (tous sauf H et He). De plus, il est possible de connaître l'environnement chimique (liaisons, degré d'oxydation) des éléments grâce à l'observation de déplacements chimiques et à un travail de décomposition des pics.



© ULVAC-PHI, PHYSICAL ELECTRONICS Inc.

Figure II.46. Photographie de l'équipement XPS PHI Versaprobe II

Les mesures XPS ont été obtenues grâce à une collaboration avec Camille Marie. Elles ont été réalisées par Camille Marie avec un équipement PHI Versaprobe II de ULVAC-PHI (Physical Electronics Inc., Chanhassen, MN, USA) utilisant une source de rayons X monochromatisés  $AlK_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486,7$  eV) et un analyseur hémisphérique. L'instrument XPS (figure II.46) a été employé pour identifier les effets chimiques dus à l'analyse ToF-SIMS par faisceau d'ions à clusters d'argon.

Cette technique a été plus particulièrement appliquée pour analyser la composition chimique de la surface des fonds des cratères générés par l'analyse ToF-SIMS en double faisceau  $Bi_3^+$  (spectres) /  $Ar_n^+$  (décapage). Cela a ainsi permis d'évaluer la dégradation des matériaux organiques sous le faisceau d'ions à cluster d'argon.



## **II.5. Conclusion du Chapitre II**

Dans le chapitre 2, nous avons tout d'abord décrit les structures et les méthodes de préparations des matériaux organiques étudiés durant la thèse. Puis nous avons détaillé l'ensemble des éléments qui compose l'instrumentation du ToF-SIMS utilisé pour ce travail. Nous avons ensuite expliqué les modes de fonctionnement de l'acquisition ainsi que les paramètres vitaux pour réaliser des analyses ToF-SIMS. Nous avons ensuite rapporté nos choix de conditions expérimentales ainsi que les modes de traitement utilisés pour l'obtention des résultats présentés dans la suite du manuscrit. Enfin, nous avons décrit les différentes techniques utilisées en complément à notre travail ainsi que les conditions d'analyse employées.

## Bibliographie

- [1] <http://kla-tencor.com/>. (05/2015)
- [2] K. Bouzid, H. Kanaan, T. Maindron, E. Viasnoff, "40.2: Building Up Electrical Modeling of a White Fluorescent Top-Emitting Organic Light Emitting Device: Material Parameter Extraction and Impact of Poole Frenkel and ECDM Mobility Models", SID Symposium Digest of Technical Papers, 45, 570, (2014).
- [3] K. Cho, A. Tae Oan, R. Hyun Soo, S. Kyung Hoon, "Mechanical effects according to the type of poly(styrene-co-methyl methacrylate) copolymers at polystyrene/poly(methyl methacrylate) interfaces", Polymer, 37, 4849, (1996).
- [4] J. C. Vickerman, J. C. V. D. Briggs, D. Briggs, "ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry", IM Publications, (2013).
- [5] S. Sheraz, A. Barber, I. Berrueta Razo, J. S. Fletcher, N. P. Lockyer, J. C. Vickerman, "Prospect of increasing secondary ion yields in ToF-SIMS using water cluster primary ion beams", Surface and Interface Analysis, 46, 51, (2014).
- [6] V. I. K. B.A. Mamyurin, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin, "The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution", JETP, 37, 45, (1973).
- [7] G. Gillen, D. S. Simons, P. Williams, "Molecular ion imaging and dynamic secondary-ion mass spectrometry of organic compounds", Analytical Chemistry, 62, 2122, (1990).
- [8] J. Michl, "Secondary ion mass spectrometry of low-temperature solids", International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 53, 255, (1983).
- [9] L. D. Detter, O. W. Hand, R. G. Cooks, R. A. Walton, "Interfacial chemical reactions accompanying desorption ionization mass spectrometry", Mass Spectrometry Reviews, 7, 465, (1988).
- [10] A. Delcorte, P. Bertrand, "Sputtering of parent-like ions from large organic adsorbates on metals under keV ion bombardment", Surface Science, 412–413, 97, (1998).
- [11] H. Grade, N. Winograd, R. G. Cooks, "Cationization of organic molecules in secondary ion mass spectrometry", Journal of the American Chemical Society, 99, 7725, (1977).
- [12] M. S. Wagner, "Molecular Depth Profiling of Multilayer Polymer Films Using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry", Analytical Chemistry, Volume 77, 911, (2004).
- [13] H. Fujiwara, in *Spectroscopic Ellipsometry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 81.

---

---

## CHAPITRE III Paramètres optimaux de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques de l'électronique organique

---

---



## Paramètres optimaux de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques de l'électronique organique

### Contenus

---

III.1. INTRODUCTION.....	143
III.2. OPTIMISATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	144
III.2.1. Choix des ions primaires pour la phase d'acquisition de spectres ToF-SIMS dans les profils en profondeur de matériaux organiques.....	144
III.2.1.a. Evolution du taux d'ions secondaires en fonction du type et de l'énergie des ions primaires.....	145
III.2.1.b. Formation des ions fragments et moléculaires en fonction du type et de l'énergie des ions primaires.....	148
III.2.2. Influence des clusters $Ar_n^+$ pour la phase de pulvérisation dans les profils en profondeur de matériaux organiques d'intérêt.....	150
III.2.2.a. Influence de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon sur le taux de pulvérisation des matériaux organiques d'intérêt par canon ionique $Ar_n^+$ .....	151
III.2.2.b. Formation des ions fragments et moléculaires en fonction de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon pour la pulvérisation par canon ionique $Ar_n^+$ des matériaux organiques d'intérêt.....	161
III.2.2.c. Effets de la nature des ions du canon de pulvérisation sur des systèmes multi-phases.....	164
III.3. MODELE GEOMETRIQUE DES ARCHITECTURES DES COPOLYMERES A BLOCS PS- <i>b</i> -PMMA.....	182
III.4. CONCLUSION DU CHAPITRE III.....	188
BIBLIOGRAPHIE.....	190

---

*Dans ce chapitre, nous proposons de présenter comment optimiser les conditions expérimentales de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques de l'électronique organique. L'objet de ce chapitre est en particulier de comprendre les effets des ions à cluster d'argon ( $Ar_n^+$ ) durant le profil en profondeur ToF-SIMS de tels matériaux.*

*Après avoir dressé dans l'introduction le cahier des charges des conditions nécessaires à l'obtention de profil en profondeur (combinant l'acquisition de spectres et le décapage), nous évaluerons l'intérêt de différents ions primaires pour l'acquisition de spectres en vue d'utiliser la source d'ions primaires la mieux adaptée pour le profil en profondeur de matériaux organiques de l'électronique organique. Ensuite, nous nous intéresserons à l'influence de la taille et de l'énergie des clusters  $Ar_n^+$  sur le profil en profondeur de matériaux organiques. D'une part, nous étudierons l'évolution du taux de pulvérisation en fonction de la taille et de l'énergie des clusters. D'autre part, nous évaluerons la formation d'ions fragments et moléculaires en fonction de ces mêmes paramètres. Dans la suite, nous comparerons les effets de la nature des ions du canon de pulvérisation ( $Ar_n^+$  mais aussi d'autres canons ioniques) sur des systèmes multi-phases de type copolymère à blocs. Enfin, nous développerons un modèle géométrique pour comprendre l'allure des profils en profondeur dans une architecture de copolymères à blocs PS-*b*-PMMA.*

### III.1. Introduction

Avant de pouvoir établir quels sont les paramètres expérimentaux optimaux pour l'analyse ToF-SIMS des matériaux organiques d'intérêt pour l'électronique organique étudiés dans ce travail de thèse, il est nécessaire de définir le cahier des charges qui a motivé le cadre du travail présenté dans ce chapitre.

Comme décrit en I.3.2, le profil en profondeur ToF-SIMS dans le mode « dual beam » est constitué de deux phases d'analyse. La première est l'acquisition des spectres de masse à l'aide d'un canon ionique pulsé. Le cahier des charges pour les ions primaires pour ce mode d'acquisition de données devra prendre en compte deux critères : (1) un taux d'émission d'ions secondaires élevé; (2) un rapport élevé entre l'intensité des ions moléculaires et celle des ions issus de la fragmentation ; ces critères seront évalués pour chaque type d'ions ainsi que chacun des matériaux organiques d'intérêt. A noter que, comme indiqué ci-dessus, le courant ionique primaire (c'est-à-dire le nombre d'ions primaires incidents sur l'échantillon) varie selon les conditions et le rapport entre l'intensité des ions moléculaires et celle des ions issus de la fragmentation sera donc normalisé par le nombre d'ions émis par cycle d'analyse. Ceci nous donnera une vue réelle des performances de chacun des types d'ions primaires analysés.

La seconde phase du profil en profondeur est le décapage de la surface de l'échantillon réalisé par un canon de pulvérisation. Comme il a été présenté en I.3.3., l'analyse ToF-SIMS a connu des progrès significatifs pour le profil en profondeur de matériaux organiques grâce à l'utilisation des canons ioniques à cluster d'argon. Toutefois, il possède la particularité d'être déclinable en de nombreuses conditions en faisant varier principalement deux paramètres : la taille des clusters ainsi que leur énergie [1]. Les résultats de simulation qui sont fournis dans la littérature ainsi qu'un modèle prédictif ont montré une faible implantation et un volume pulvérisé plus important lorsque la taille du cluster est élevée [2]. Le cahier des charges pour les ions primaires pour ce mode d'acquisition de données devra prendre en compte deux critères : (1) un taux de pulvérisation élevé et à nouveau (2) le rapport élevé entre l'intensité des ions moléculaires et celle des ions issus de la fragmentation, cette fois dans l'optique de conserver l'information moléculaire (pas ou peu d'endommagement chimique induit par la pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$ ).

## III.2. Optimisation des paramètres expérimentaux

Pour obtenir des profils en profondeur optimaux de matériaux organiques, il est nécessaire de maîtriser les effets liés aux deux aspects du profil en profondeur ToF-SIMS. Tout d'abord, nous étudierons différents ions primaires afin d'évaluer l'ion primaire le plus performant pour la phase d'acquisition de spectre de masse ToF-SIMS. La comparaison sera effectuée suivant deux critères : le taux d'ions secondaires détectés et l'intensité de l'information moléculaire. Puis, nous étudierons en détail la phase de pulvérisation lors du profil en profondeur. En premier lieu, nous emploierons un modèle prédictif de la littérature [2] afin de déterminer si le comportement des taux de pulvérisation identifié dans notre travail est en adéquation avec la référence [2]. Ensuite, nous évaluerons l'intensité du signal moléculaire en fonction des conditions de pulvérisation afin d'établir des conditions d'analyse ToF-SIMS optimales pour les matériaux organiques étudiés. Enfin, nous éprouverons les performances de la pulvérisation avec des clusters d'argon en comparant les résultats de cette source avec des résultats obtenus en utilisant deux autres sources prometteuses pour l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques.

### III.2.1. Choix des ions primaires pour la phase d'acquisition de spectres ToF-SIMS dans les profils en profondeur de matériaux organiques

Le choix de l'ion primaire pour l'acquisition de spectres ToF-SIMS est un élément déterminant pour la caractérisation de matériaux organiques, comme discuté dans la section I.3 du chapitre I. Il a notamment été mis en évidence que les ions polyatomiques offrent de meilleures performances pour l'acquisition de l'information chimique dans les matériaux organiques via la diminution de la fragmentation, l'amélioration du taux d'ionisation, la réduction de la profondeur d'implantation des ions primaires ...[3]

Afin d'étudier quel type d'ions primaires est adapté pour l'acquisition de spectres ToF-SIMS pour les matériaux organiques de notre travail de thèse, différents types d'ions primaires ( $\text{Bi}_1^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Bi}_5^+$  et  $\text{Ar}_n^+$ ) et différentes énergies (15 à 30 keV) ont été choisis sur la base de travaux réalisés sur des matériaux organiques similaires [4, 5]. Au niveau des ions primaires  $\text{Ar}_n^+$ , le choix plus spécifique des conditions  $\text{Ar}_{1000}^+$ , 20 keV s'explique, d'une part, par la difficulté technique pour obtenir des réglages optimaux d'une source stable pour l'acquisition de spectres et, d'autre part, et sur base de la discussion en I.3, l'utilisation d'une haute énergie, ici 20 keV, et d'un nombre moyen d'atomes par cluster (1000 atomes par cluster) permettant d'obtenir une intensité totale suffisante pour être comparée aux autres conditions choisies.



Au cours de cette étude sur le choix des ions primaires pour l'analyse des matériaux organiques d'intérêt, les ions primaires ont été évalués suivant trois critères :

- le taux d'ions secondaires détectés ;
- la fraction du signal sous forme d'ions secondaires de type fragments et la fraction du signal sous forme d'ions secondaires moléculaires ;
- le rapport de ces deux fractions.

La mesure de ces paramètres permettra d'identifier l'ion primaire optimal en fonction de la nature des matériaux organiques étudiés. D'une part, l'ion primaire idéal doit mener à un taux d'ions secondaires détectés suffisamment élevé afin d'obtenir un maximum d'ions secondaires. D'autre part, les fractions du signal sous forme d'ions secondaires de type fragments et moléculaires permettront d'évaluer la part des deux signaux par rapport à l'ensemble du signal. Enfin, le rapport de ces deux fractions molécule/fragment permettra d'évaluer la capacité à obtenir une signature la plus spécifique (part importante du signal sous forme d'ions secondaires moléculaires).

#### ***III.2.1.a. Evolution du taux d'ions secondaires en fonction du type et de l'énergie des ions primaires***

Les différents matériaux retenus pour cette étude font partie des matériaux principaux utilisés dans le domaine de l'électronique organique. Cinq polymères ont ainsi été analysés : PS, PMMA, P3HT, PCBM et PEDOT:PSS. Les deux premiers polymères cités sont déjà connus comme ayant un comportement différent sous le bombardement par canons ioniques [6]. Les autres polymères n'ont pas encore fait l'objet d'études approfondies par ToF-SIMS. Par ailleurs, un échantillon d'AlQ<sub>3</sub> a aussi été ajouté afin d'avoir les deux types de matériaux organiques (polymères et petites molécules) dans notre étude des ions primaires d'analyse.

Au préalable, il a été nécessaire d'identifier les ions secondaires ToF-SIMS spécifiques (ions secondaires de type fragments et ions secondaires moléculaires) pour chacun des matériaux de notre étude sur l'électronique organique. Cela a été réalisé d'après la méthode décrite par M.S. Wagner [7] et est détaillé dans la section II.3.2.

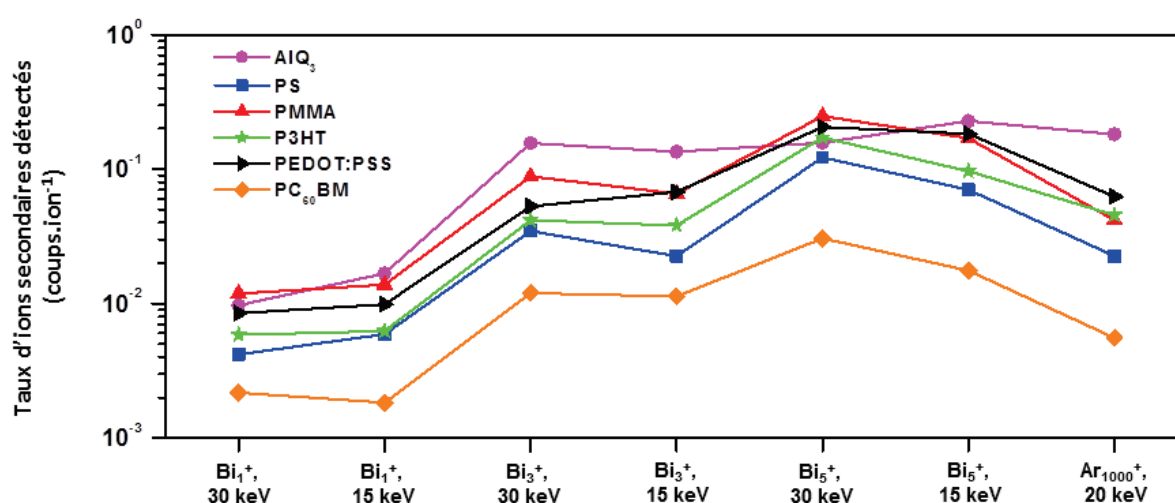
**Tableau III.1.** Liste des ions secondaires de type fragments de faible et de haute masse utilisés pour l'étude des ions primaires d'analyse ToF-SIMS sur les matériaux organiques d'intérêt en électronique organique

Matériau	Ion fragment de faible masse	m/z	Ion fragment de haute masse	m/z
PS	C <sub>4</sub> H <sup>-</sup>	49,05	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>-</sup>	91,13
PMMA	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	31,02	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	101,10
P3HT	S <sup>-</sup>	32,07	C <sub>4</sub> HS <sup>-</sup>	81,12
PCBM	C <sub>2</sub> H <sup>-</sup>	25,03	C <sub>60</sub> <sup>-</sup>	720,60
PEDOT	C <sub>4</sub> HS <sup>-</sup>	81,12	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	140,14
PSS	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	80,04	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	183,18
AIQ <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO <sup>-</sup>	144,13	C <sub>27</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Al <sup>-</sup>	460,39

Le choix des ions secondaires de faible est valable pour tout type de canon ionique. Il s'appuie sur la fragmentation des groupements et des structures chimiques. Les ions secondaires de haute masse sont liés aux ions secondaires les plus élevés en m/z émis lors du bombardement par un canon ionique polyatomique.

Sur la base des ions du tableau III.1, les spectres de masse ToF-SIMS acquis avec les différents ions primaires ont été calibrés en masse suivant la méthode de calibration décrite dans la section II.3.2. Les intensités des ions secondaires de type fragments et moléculaires ont ensuite été identifiées après sélection des pics, tel que décrit dans la même section.

Les taux d'ions secondaires détectés (figure III.1) ont été calculés en utilisant le rapport entre l'intensité totale des ions secondaires et le nombre d'ions primaires pour une dose d'ions primaires identique.



**Figure III.1.** Evolution du taux d'ions secondaires détectés par ToF-SIMS en fonction du type et de l'énergie d'ions primaires incidents.

Les résultats obtenus pour chacun des matériaux organiques étudiés décrivent des tendances similaires, à savoir une augmentation significative des taux d'ions secondaires pour les ions  $\text{Bi}_3^+$  et  $\text{Bi}_5^+$ . Bien que les taux les plus élevés soient atteints avec les ions  $\text{Bi}_5^+$  à 30 keV, les valeurs obtenues avec les ions  $\text{Bi}_3^+$  à 15 keV et les ions  $\text{Ar}_{1000}^+$  à 20 keV montrent des niveaux également importants. Nos observations sont en adéquation avec des investigations antérieures qui ont démontré une amélioration significative des taux d'ionisation en utilisant des ions primaires de types  $\text{Bi}_n^+$  ( $n=3,5$ ) [5]. De plus, des taux plus élevés ont été obtenus lorsque l'énergie par atome du cluster bismuth augmente [4]. Cette constatation explique en partie pourquoi les ions  $\text{Bi}_5^+$  à 30 keV ont les taux les plus élevés pour l'ensemble des matériaux organiques. A noter que les résultats obtenus sur les ions  $\text{Ar}_{1000}^+$  à 20 keV montrent des niveaux équivalents à ceux obtenus pour les ions  $\text{Bi}_3^+$  à 15 keV.

### III.2.1.b. Formation des ions fragments et moléculaires en fonction du type et de l'énergie des ions primaires

Bien qu'il soit convenu que l'utilisation de projectiles polyatomiques améliore les taux d'ions secondaires détectés, l'évolution des rendements des ions secondaires de type fragments et des ions moléculaires n'est pas prédictible. Afin de comprendre l'effet des ions primaires sur les rendements des ions secondaires de type fragments et les ions moléculaires, un intérêt sera porté à quatre différents matériaux organiques, PS, PMMA, PCBM et AlQ<sub>3</sub>. Les polymères P3HT et PEDOT:PSS ont été écartés en raison de la dégradation chimique de surface dus aux effets environnementaux [8].

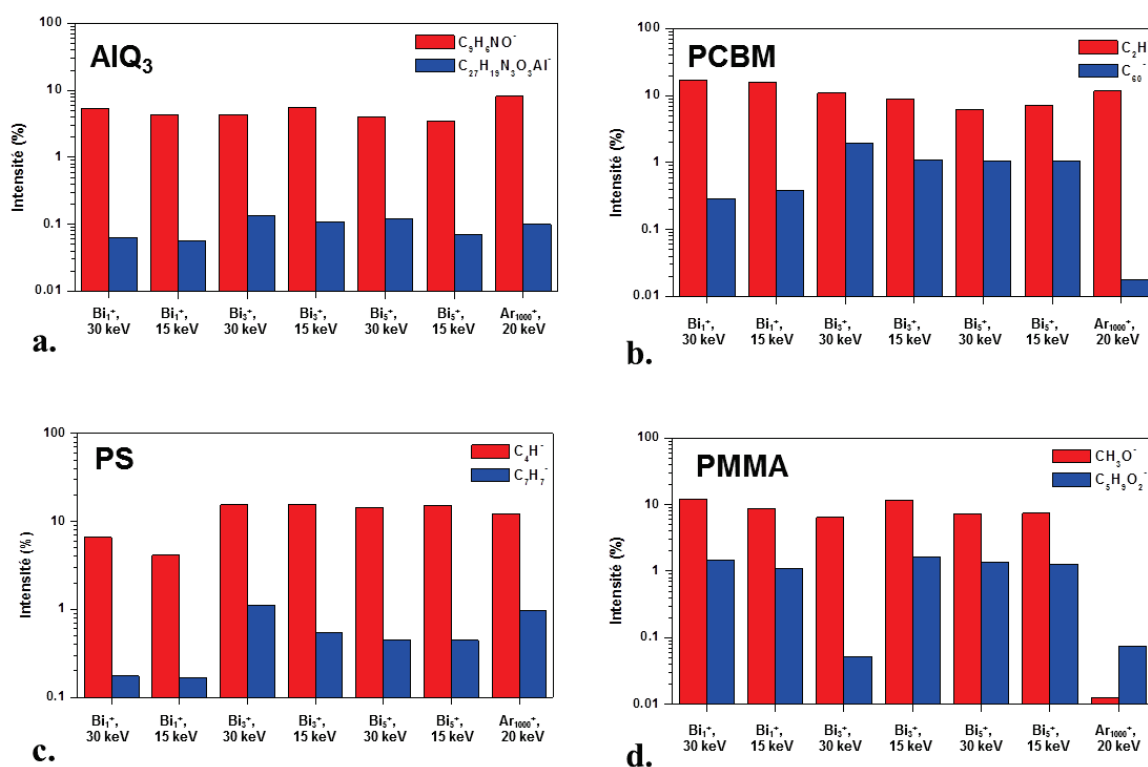


Figure III.2. Evolution des intensités des ions secondaires de type fragments (rouge) et les ions moléculaires (bleu) obtenus par ToF-SIMS en fonction du type et de l'énergie des ions primaires incidents.

La figure III.2 illustre les intensités (en pourcentage de l'intensité totale) des ions secondaires de type fragment et de type moléculaire pour chacun des matériaux sélectionnés dans notre étude sur l'électronique organique. Globalement, l'intensité de l'ion secondaire de type moléculaire est maximale pour les ions primaires Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>. A noter en particulier que les intensités obtenues après bombardement avec les ions Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> et Bi<sub>5</sub><sup>+</sup> sont nettement supérieures à celles obtenues avec les ions Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>. A part pour le PMMA, tous les matériaux montrent une diminution de la part de l'ion secondaire moléculaire après bombardement avec les ions Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> à 15 keV par rapport à celui avec les ions Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> à 30 keV.

Afin d'approfondir les observations réalisées sur la formation des ions secondaires de type fragment et de type moléculaire, une comparaison des rapports de l'intensité de l'ion moléculaire et de l'intensité de l'ion de type fragment a été faite en fonction de chacun des matériaux. Pour tenir compte de la distribution des ions bismuth de type cluster dans les différentes conditions d'énergie, les rapports d'intensité de l'ion moléculaire et de l'ion de type fragment ont été calculés et présentés en figure III.3.

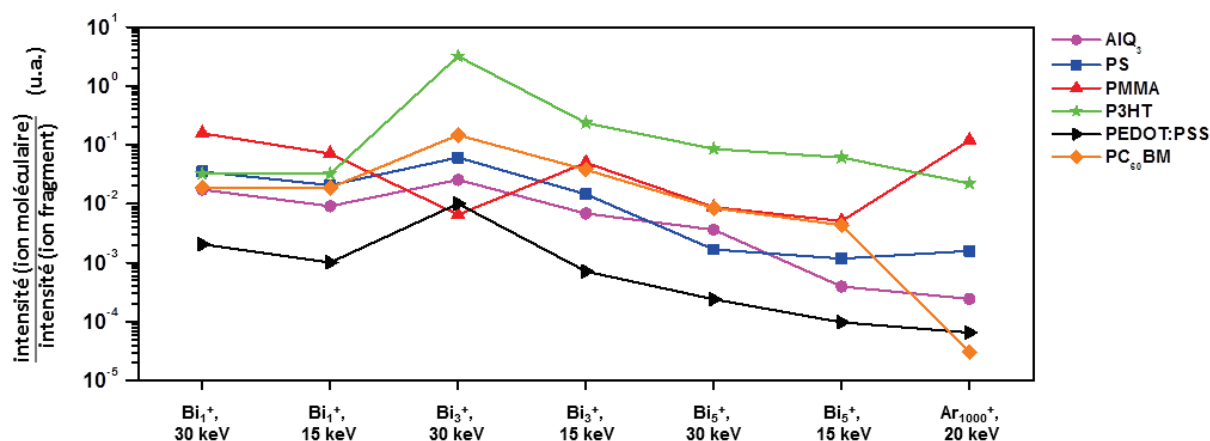


Figure III.3. Evolution du rapport des intensités des ions secondaires ToF-SIMS de type moléculaire et de type fragment en fonction du type et de l'énergie des ions primaires incidents

Sur la base des résultats de la figure III.3, il est nécessaire de nuancer les observations précédentes. La figure III.3 permet en fait de définir quels ions primaires représentent le meilleur compromis pour identifier les matériaux organiques d'intérêt via l'ion moléculaire qui est la signature la plus spécifique d'un matériau organique. Parmi l'ensemble des ions primaires utilisés, les ions Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> d'énergie 30 keV et 15 keV, possèdent les rapports les plus élevés des intensités de l'ion moléculaire et de l'ion de type fragment. De plus, ils se distinguent nettement des résultats avec les ions Bi<sub>5</sub><sup>+</sup> et Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>. Ces deux derniers souffrent essentiellement du manque du nombre d'ions primaires par cycle d'analyse (courant émis très faible) qui les pénalise par rapport aux ions Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> qui ont servi à normaliser les données. Néanmoins, deux matériaux présentent un comportement particulier. Le PMMA montre une chute du rapport des intensités de l'ion moléculaire et de l'ion de type fragment pour les ions Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>, 30 keV mais une nette augmentation pour les ions Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>, 20 keV. Ce comportement semble indiquer un endommagement chimique du PMMA sous le bombardement par des ions Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>, 30 keV. A l'inverse, l'utilisation d'ions Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>, 20 keV indique une forte diminution de l'intensité de l'ion de type fragment. Ce changement est probablement induit par la faible profondeur de sonde des ions Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup> qui conduit à une plus forte sensibilité à la contamination d'extrême surface en comparaison avec les ions de type bismuth [9].

Cette comparaison des ions primaires pour l'acquisition de spectres de masses ToF-SIMS sur les matériaux organiques d'intérêt en électronique organique a montré que les ions bismuth de type cluster ont des performances supérieures par rapport aux ions Bi<sub>1</sub><sup>+</sup> et Ar<sub>1000</sub><sup>+</sup>. En particulier, la comparaison des ions secondaires de type fragment et de type moléculaire a

montré que les ions  $\text{Bi}_3^+$  donnent une meilleure information moléculaire que les ions  $\text{Bi}_5^+$ . Les différents matériaux organiques étudiés ont permis de mettre en évidence différents comportements en fonction du type d'ions primaires. Par ailleurs, les résultats obtenus sur le PMMA et le PCBM ont montré que la contamination de surface pouvait perturber l'analyse ToF-SIMS.

Au vu des résultats, pour la suite de nos investigations, les ions  $\text{Bi}_3^+$  à 15 keV seront utilisés comme faisceau d'ions primaires pour l'acquisition de spectres de masses ToF-SIMS dans le cadre des profils en profondeur que nous allons mettre en œuvre sur les matériaux organiques d'intérêt de l'électronique organique. La diminution de l'énergie des ions permet en effet de réduire significativement la profondeur d'implantation et de limiter l'accumulation de l'endommagement dû aux ions incidents [9,10].

### **III.2.2. Influence des clusters $\text{Ar}_n^+$ pour la phase de pulvérisation dans les profils en profondeur de matériaux organiques d'intérêt**

Les premières expériences rapportées dans la littérature, ont montré l'influence de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon  $\text{Ar}_n^+$  au niveau de la pulvérisation par faisceau d'ions à cluster d'argon sur l'interaction du canon ionique avec la matière [1]. Une hypothèse pratique a été énoncée concernant la pulvérisation par clusters d'argon. Celle-ci considère que l'énergie totale est répartie équitablement entre les différents atomes qui composent le cluster lors de l'impact avec la matière. Une étude a par la suite remis en cause cette approximation [11].

Le contexte est un peu plus complexe puisque certains travaux [2] ont montré les limites de cette approche sur la base que l'énergie réellement déposée sur la cible est différente pour une énergie donnée en faisant varier le nombre d'atomes par cluster, tel que représenté en figure I.22 pour une énergie de 20 keV extrait de la référence [11].

**Tableau III.2. Liste des conditions de pulvérisation utilisées pour étudier l'influence de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon pour le profil en profondeur ToF-SIMS de matériaux de l'électronique organique**

Atomes/ cluster	500	1000	1500	2000	2500	3000	4500	6000	7500
<b>Energie</b>									
<b>5 keV</b>	10	5	~3,33	2,5	2	~1,67	~1,11	~0,83	~0,67
<b>10 keV</b>	20	10	~6,67	5	4	~3,33	~2,22	~1,67	~1,33
<b>15 keV</b>	30	15	10	7,5	6	5	~3,33	2,5	2
<b>20 keV</b>	40	20	~13,33	10	8	~6,67	~4,44	~3,33	~2,67

Ainsi, nous avons donc considéré différentes conditions d'ions à clusters d'argon en faisant varier le nombre d'atomes par cluster et l'énergie (voir en tableau III.2 les différentes conditions et les rapports  $E/n$  correspondants) tout en ayant pris en compte la limitation exposée en figure III.4 et ce, en ayant sélectionné certaines conditions de pulvérisation afin d'obtenir des rapports d'énergie par atome identiques pour des énergies différentes. Toutes ces conditions sont utilisées afin d'étudier le décapage (via le taux de pulvérisation) mais aussi l'ionisation (via la formation des ions fragments et moléculaires) au niveau des matériaux de l'électronique organique retenus dans le cadre de cette thèse.

### III.2.2.a. *Influence de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon sur le taux de pulvérisation des matériaux organiques d'intérêt par canon ionique $Ar_n^+$*

L'influence de l'énergie du faisceau,  $E$ , et du nombre d'atomes du cluster,  $n$ , sur le taux de pulvérisation des matériaux organiques peut être pris en compte via le modèle prédictif établi par M.P. Seah [2], discuté en I.3.3.b.

Dans la suite, la signification des paramètres à ajuster au niveau du modèle seront d'abord discutés. Ces paramètres seront ensuite examinés et comparés suivant la classification des types de matériaux à analyser. Enfin, la méthode sera évaluée afin de définir les possibilités d'applications pour l'étude par profil en profondeur de matériaux organiques en réalisant la pulvérisation par le canon ionique à clusters d'argon.

Le modèle prédictif développé par M.P. Seah est basé sur une équation dite universelle décrivant le taux de pulvérisation volumique de matériaux organiques par des ions de type clusters d'argon selon l'équation III.1 :

$$\frac{Y(nm^3)}{n} = \frac{B \cdot \left(\frac{E}{A \cdot n}\right)^q}{1 + \left(\frac{E}{A \cdot n}\right)^{q-1}} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Où  $Y$  est le taux de pulvérisation volumique;  $E$ , l'énergie de l'ion;  $n$ , le nombre d'atomes d'argon dans le cluster, et  $A, B, q$ , les paramètres d'ajustement du modèle, correspondant, respectivement, à une énergie (eV), à un volume ( $nm^3$ ) et à un facteur exponentiel (sans dimensions).

En multipliant les termes de l'équation III.2 par le nombre d'atomes d'Argon dans le cluster ( $n$ ), l'équation suivante est obtenue :

$$Y(nm^3) = \frac{B \cdot \left(\frac{E}{A \cdot n}\right)^q}{1 + \left(\frac{E}{A \cdot n}\right)^{q-1}} \times n \quad (\text{Eq. III.2})$$

Nos données expérimentales initiales ont permis de calculer les taux de pulvérisation volumiques sur base d'un nombre d'ions (voir II.3.3.c) dans le cluster compris entre 500 et 7500 et pour quatre énergies différentes (5, 10, 15 et 20 keV). Une méthode des moindres carrés a été alors utilisée pour déterminer les paramètres  $A, B, q$  de l'équation pour correspondre à l'ensemble de nos données. Pour ce faire, l'équation III.2 a été privilégiée à l'équation III.1 afin de donner le même poids à chaque point pour chacune des énergies. L'écart-type ( $\sigma$ ) entre les valeurs expérimentales et les valeurs exprimées par l'équation III.2 pour des paramètres  $A, B, q$  déterminés a ensuite été calculé puis normalisé afin d'estimer l'erreur d'ajustement.

La méthode a été appliquée pour différents matériaux organiques tels que PMMA, PS, P3HT, PEDOT:PSS et AlQ<sub>3</sub>. Dans la suite, les résultats expérimentaux ainsi que l'application de la méthode d'ajustement sont présentés pour chacun de ces matériaux.

### Etude des taux de pulvérisation d'un film PMMA

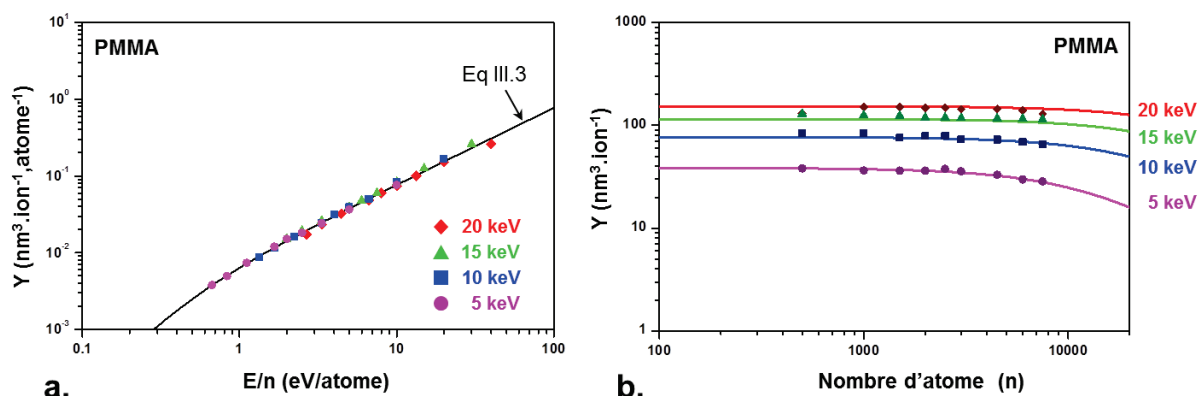


Figure III.4. (a) taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome du cluster  $Ar_n^+$  dans le cas du PMMA selon l'équation III.3 (ligne continue) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV; (b) taux de pulvérisation volumique en fonction du nombre d'atomes du cluster  $Ar_n^+$  dans le cas du PMMA selon l'équation III.3 (lignes continues) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV

Les résultats concernant le PMMA sont présentés en figure III.4.a. Les résultats expérimentaux y sont donnés ainsi que la courbe de l'équation issue de l'ajustement de l'équation III.2 (dénommée équation III.3 et décrite ci-dessous). L'axe des abscisses correspond à l'énergie par atome pour un ion à cluster d'argon  $Ar_n^+$ , d'énergie  $E$  et de nombre d'atomes par cluster  $n$ . L'axe des ordonnées correspond au taux de pulvérisation volumique pour chaque atome de l'ion à cluster d'argon. L'équation issue de l'ajustement de l'équation III.1 est la suivante :

$$\frac{Y(nm^3)}{n} = \frac{B_{PMMA} \cdot \left(\frac{E}{0,322 \cdot n}\right)^{2,37}}{1 + \left(\frac{E}{0,322 \cdot n}\right)^{1,37}} \quad (\text{Eq. III.3})$$



Avec  $B_{PMMA} = 0,00247 \text{ nm}^3$  (qui se calcule selon le cube de  $a_{PMMA} = 0,14 \text{ nm}$ ,  $a_{PMMA}$  étant le rayon moyen du volume occupé par un monomère du PMMA) et un écart-type de  $\sim 5\%$ . Les valeurs des paramètres sont compilées dans le tableau III.3. La représentation de l'ajustement (figure III.4.b) pour chacune des énergies montre une forte concordance entre les valeurs expérimentales obtenues pour le film PMMA de faible masse molaire ( $12 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) et les courbes de l'équation III.3.

La méthode a ensuite été appliquée sur un échantillon de PS, en procédant de manière similaire à celle employée pour le PMMA.

### Etude des taux de pulvérisation d'un film PS

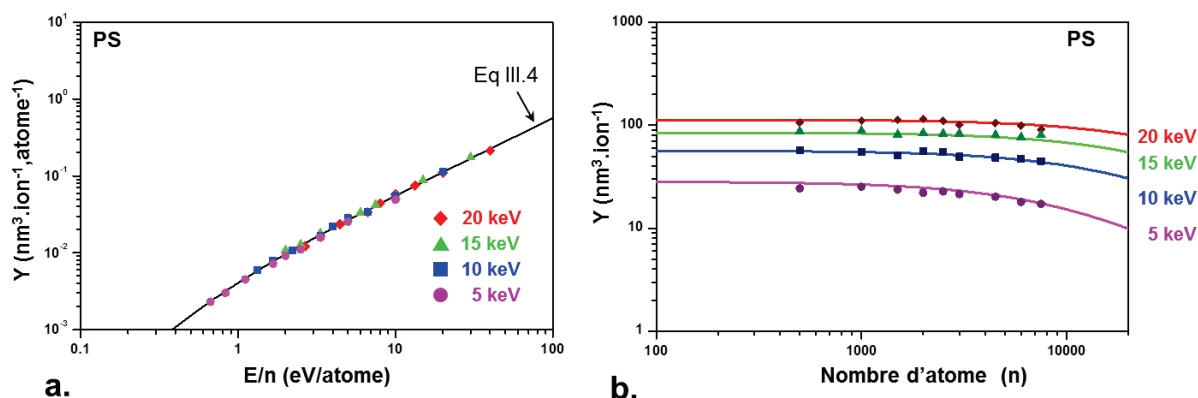


Figure III.5. (a) taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome du cluster  $\text{Ar}_n^+$  dans le cas du PS selon l'équation III.5 (ligne continue) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV; (b) taux de pulvérisation volumique en fonction du nombre d'atomes du cluster  $\text{Ar}_n^+$  dans le cas du PS selon l'équation III.4 (lignes continues) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV

Les résultats expérimentaux en figure III.5.a, ont permis d'établir une estimation des paramètres de l'équation III.1 pour le polystyrène :

$$\frac{Y(\text{nm}^3)}{n} = \frac{B_{PS} \cdot \left( \frac{E}{0,436 \cdot n} \right)^{2,11}}{1 + \left( \frac{E}{0,436 \cdot n} \right)^{1,11}} \quad (\text{Eq. III.4})$$

Avec  $B_{PS} = 0,00243 \text{ nm}^3$  (qui se calcule selon le cube de  $a_{PS} = 0,13 \text{ nm}$ ,  $a_{PS}$  étant le rayon moyen du volume occupé par un monomère du PS) et un écart-type de  $\sim 2\%$ . Comme précédemment, les valeurs des paramètres sont reportées dans le tableau III.3. La figure III.6.b montre les courbes obtenues pour chacune des énergies des ions à clusters d'argon. Tout comme pour le PMMA, il existe une forte concordance entre les valeurs expérimentales obtenues pour le PS de faible masse molaire ( $12 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) et les courbes issues de l'équation III.4. La valeur de  $A$  obtenue pour le PS (0,436) montre une augmentation significative de 35% par rapport à celle du PMMA (0,322). Ce changement indique une diminution du taux de pulvérisation

volumique pour le PS par rapport au PMMA. En effet, le paramètre  $A$  correspond à la fraction de l'énergie du cluster d'argon consommée lors de l'impact sur le matériau cible.

Afin d'évaluer nos résultats obtenus sur PS et sur PMMA, une comparaison a été effectuée avec les données de la littérature obtenues par M.P. Seah (figure III.6) [2].

### Comparaison des taux de pulvérisation du PMMA et du PS

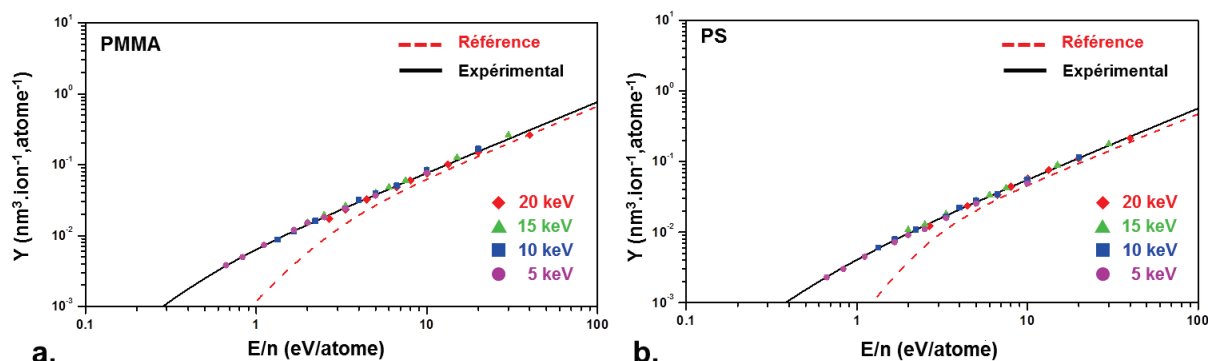


Figure III.6. (a) comparaison du taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome du cluster  $\text{Ar}_n^+$  dans le cas du PMMA selon l'équation III.3 (ligne continue) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV, avec le taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome pour du PMMA de la littérature [2]; (b) comparaison du taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome du cluster  $\text{Ar}_n^+$  dans le cas du PS selon l'équation III.4 (ligne continue) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV, avec le taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome pour du PMMA de la littérature [2]

La comparaison des résultats expérimentaux avec les données de la littérature [2] montre un écart important qui se traduit logiquement au niveau des valeurs des paramètres  $A$ ,  $B$  et  $q$ . La différence la plus notable se situe au niveau de la valeur du paramètre  $A$  (2,34 eV vs 0,32 eV pour le PMMA et 2,36 eV vs 0,44 eV pour le PS, correspondant respectivement aux valeurs de la littérature et à nos valeurs expérimentales) qui est significatif de la fraction de l'énergie du cluster d'argon consommée lors de l'impact. L'écart au niveau des valeurs de  $A$  peut s'expliquer par la faible masse molaire des deux polymères que nous avons analysés. En effet, une étude récente a démontré une contribution significative de la masse molaire du polymère au taux de pulvérisation volumique en fonction du nombre d'atomes par ions à cluster d'argon [12]. Le PS et le PMMA ont montré tous les deux un comportement similaire au niveau de l'évolution du taux de pulvérisation volumique tel que représenté en figure III.6 [12].

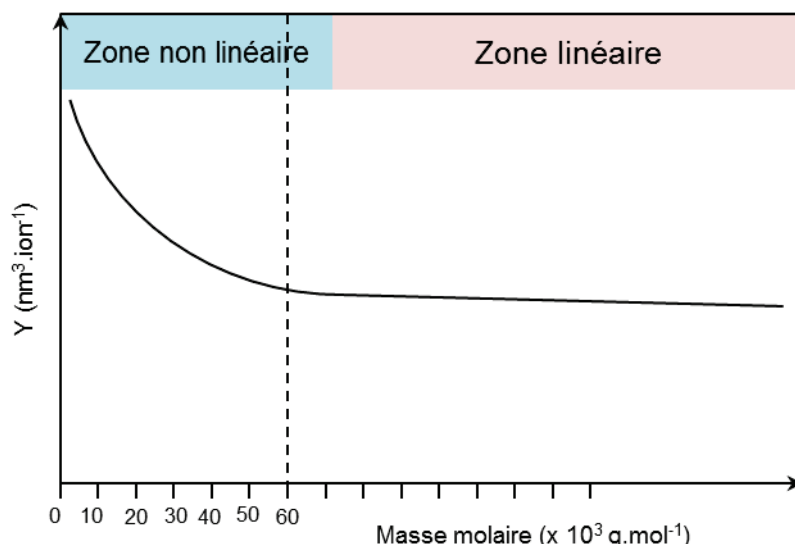


Figure III.7. Schéma de l'évolution du taux de pulvérisation volumique en fonction de la masse molaire d'un polymère établi d'après [12]

Pour de faibles masses molaires (inférieures à 60 kg.mol<sup>-1</sup>) pour le PS et le PMMA, le taux de pulvérisation volumique a une allure non linéaire. Ce comportement peut expliquer la différence de taux de pulvérisation volumique constatée entre les mesures réalisées dans le cadre de la thèse et les données publiées dans la référence de l'équation universelle de la pulvérisation par canon ionique à clusters d'argon.

L'énergie d'activation apparaît être un critère pertinent pour expliquer le choix du rapport  $E/n = 3,33$  eV/atome.

$$E_A = \left( \frac{\Delta E_A}{\Delta n} \right) \cdot n + E_0 \quad (\text{Eq. III.5})$$

Où  $E_A$  est l'énergie d'activation pour une longueur de chaîne  $n$  du polymère,  $\left( \frac{\Delta E_A}{\Delta n} \right)$  la variation d'énergie d'activation par monomère et  $E_0$  le seuil de l'énergie d'activation.

Dans le cas du PMMA et du PS, la valeur de la variation d'énergie d'activation par monomère est respectivement de  $13,6 \cdot 10^{-2}$  eV pour le PMMA et de  $8,7 \cdot 10^{-2}$  eV pour le PS [13]. A partir des données issues de la référence [13], le seuil de l'énergie d'activation est établie à 1,004 eV et 1,543 eV respectivement pour le PMMA et le PS.

$$n = \frac{E_A - E_0}{\left( \frac{\Delta E_A}{\Delta n} \right)} \quad (\text{Eq. III.6})$$

En choisissant un rapport énergie par atome de l'ion à cluster d'argon proche de l'énergie d'activation du polymère, le nombre de monomères désorbés à l'impact du polymère sera favorable à l'acquisition d'une information moléculaire, ici estimé à 17 unités et 21 unités respectivement pour PMMA et PS d'après l'équation III.6.

La méthode a été ensuite utilisée pour caractériser les taux de pulvérisation volumique de pulvérisation d'un film de P3HT, d'un film PEDOT:PSS et d'un film AlQ<sub>3</sub>.

### Etude des taux de pulvérisation d'un film P3HT

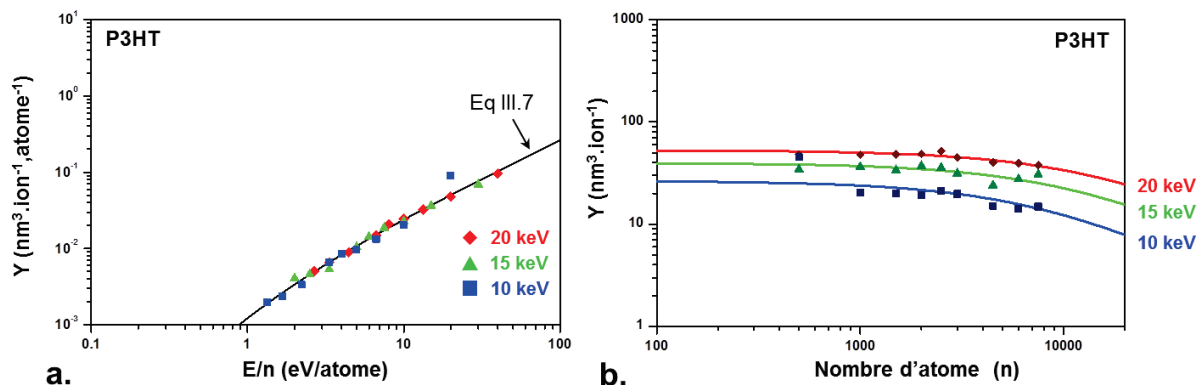


Figure III.8. (a) taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome du cluster  $Ar_n^+$  dans le cas du P3HT selon l'équation III.7 (ligne continue) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV et (■) pour 10 keV; (b) taux de pulvérisation volumique en fonction du nombre d'atomes du cluster  $Ar_n^+$  dans le cas du P3HT selon l'équation III.6 (lignes continues) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV et (■) pour 10 keV

Les résultats représentés en figure III.8.a, ont permis d'établir une estimation des paramètres de l'équation III.1 pour P3HT :

$$\frac{Y(nm^3)}{n} = \frac{B_{P3HT} \cdot \left(\frac{E}{1,15 \cdot n}\right)^{2,03}}{1 + \left(\frac{E}{1,15 \cdot n}\right)^{1,03}} \quad (\text{Eq. III.7})$$

Avec  $B_{P3HT} = 0,00305 \text{ nm}^3$  (qui se calcule selon le cube de  $a_{P3HT} = 0,145 \text{ nm}$ ,  $a_{P3HT}$  étant le rayon moyen du volume occupé par le P3HT) et un écart-type de  $\sim 10\%$ . Les valeurs des paramètres ont ensuite été reportées dans le tableau III.3. Contrairement aux résultats obtenus pour le PS et pour le PMMA, les taux de pulvérisation volumique correspondant à une énergie de 5 keV ont été écartés de l'ajustement de l'équation III.2. En effet, les profils en profondeur obtenus avec une énergie de pulvérisation de 5 keV ont présenté une dégradation en surface du film P3HT d'environ  $\sim 21 \text{ nm}$  comme le montre la figure III.9 [14].

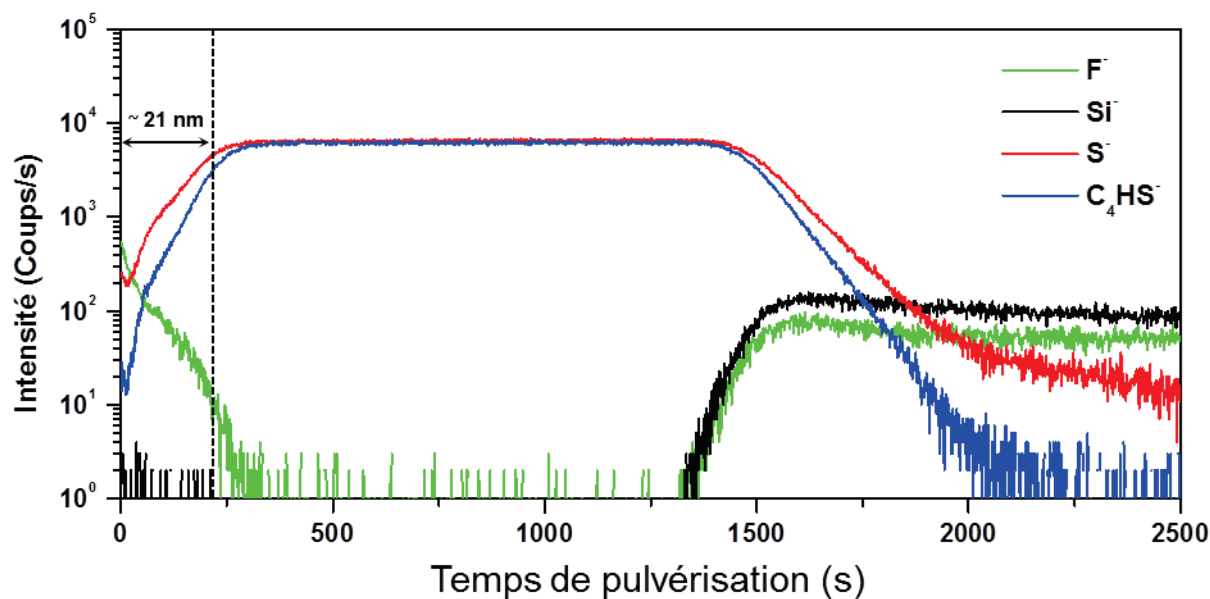


Figure III.9. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{4500}^+$  à 5 keV d'un film P3HT pur de 251 nm d'épaisseur (mesurée par un profilomètre mécanique), déposé sur un substrat de silicium

Par ailleurs, l'augmentation de l'écart-type semble s'expliquer par la dégradation du film en surface. Les taux de pulvérisation volumique diminuant avec l'énergie, les analyses réalisées à 5 keV subissent davantage les effets de la dégradation dus à l'atmosphère ambiante que les analyses réalisées à plus haute énergie.

### Etude des taux de pulvérisation d'un film PEDOT:PSS

De manière similaire, lorsque la méthode a été appliquée pour du PEDOT:PSS, les résultats à 5 keV ont dû être écartés pour les mêmes raisons. L'hypothèse principale qui semble expliquer que l'analyse ToF-SIMS soit davantage sensible à la dégradation de ces deux matériaux, est que celle-ci se soit propagée sur une épaisseur significative, soit plus de 10 nm.

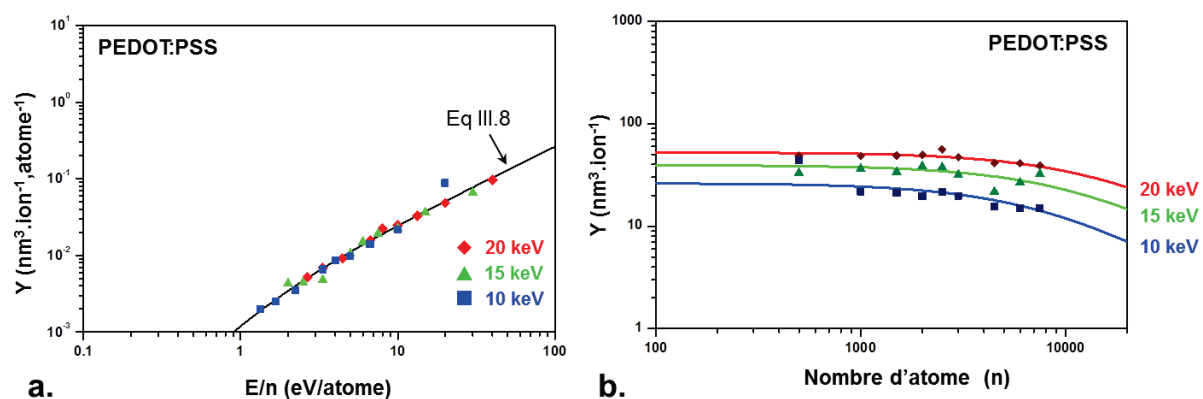


Figure III.10. (a) taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome du cluster  $\text{Ar}_n^+$  dans le cas du PEDOT :PSS selon l'équation III.8 (ligne continue) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV; (b) taux de pulvérisation volumique en fonction du nombre d'atomes du cluster  $\text{Ar}_n^+$  dans le cas du PEDOT :PSS selon l'équation III.7 (lignes continues) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV

Les résultats représentés sur la figure 10.a, ont permis d'établir une estimation des paramètres de l'équation III.1 pour PEDOT:PSS :

$$\frac{Y(nm^3)}{n} = \frac{B_{PEDOT:PSS} \cdot \left(\frac{E}{1,17 \cdot n}\right)^{2,18}}{1 + \left(\frac{E}{1,17 \cdot n}\right)^{1,18}} \quad (\text{Eq. III.8})$$

Avec  $B_{PEDOT:PSS} = 0,00306 \text{ nm}^3$  (qui se calcule selon le cube de  $a_{PEDOT:PSS} = 0,145 \text{ nm}$ ,  $a_{PEDOT:PSS}$  étant le rayon moyen du volume occupé par du monomère PEDOT:PSS) et un écart-type de  $\sim 9\%$ . Les valeurs des paramètres ont également été reportées dans le tableau III.3.

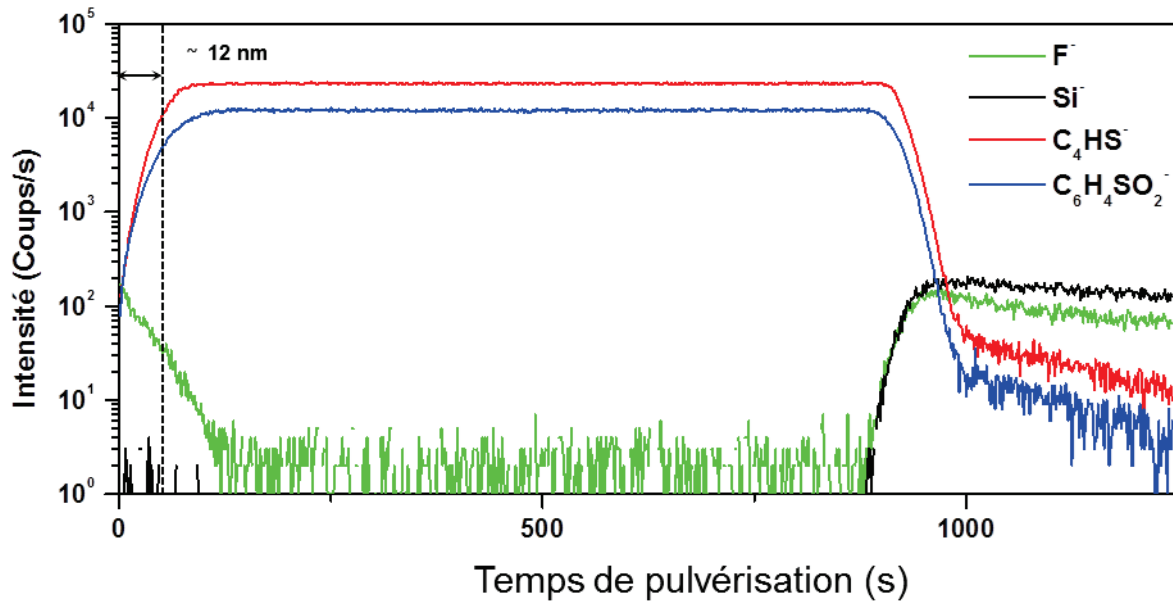


Figure III.11. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{4500}^+$  à 5 keV d'un film PEDOT:PSS pur de 191 nm d'épaisseur (mesurée par un profilomètre mécanique), déposé sur un substrat de silicium

Comme précédemment, une dégradation semble avoir eu lieu en surface du film P3HT d'environ  $\sim 12 \text{ nm}$  comme le montre la figure III.11.

### Etude des taux de pulvérisation d'un film AlQ<sub>3</sub>

Un dernier type de matériau a été analysé, il s'agissait d'un film de petites molécules d'AlQ<sub>3</sub>.

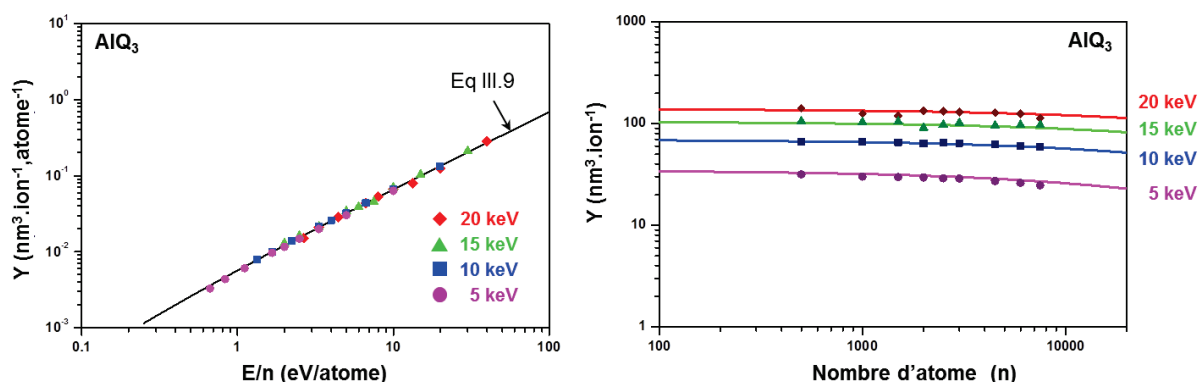


Figure III.12. (a) taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome du cluster  $Ar_n^+$  dans le cas de l'AlQ<sub>3</sub> selon l'équation III.9 (ligne continue) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV; (b) taux de pulvérisation volumique en fonction du nombre d'atomes du cluster  $Ar_n^+$  dans le cas de l'AlQ<sub>3</sub> selon l'équation III.4 (lignes continues) et les résultats expérimentaux symbolisés par (♦) pour 20 keV, (▲) pour 15 keV, (■) pour 10 keV et (●) pour 5 keV

Les résultats représentés sur la figure 12.a, ont permis d'établir une estimation des paramètres de l'équation III.1 pour AlQ<sub>3</sub> :

$$\frac{Y(nm^3)}{n} = \frac{B_{AlQ_3} \cdot \left(\frac{E}{0,083 \cdot n}\right)^{1,6}}{1 + \left(\frac{E}{0,083 \cdot n}\right)^{0,6}} \quad (\text{Eq. III.9})$$

Avec  $B_{AlQ_3} = 0,00058 \text{ nm}^3$  (qui se calcule selon le cube de  $a_{AlQ_3} = 0,083 \text{ nm}$ ,  $a_{AlQ_3}$  étant le rayon moyen du volume occupé par la molécule d'AlQ<sub>3</sub>) et un écart type de ~1%. Les valeurs des paramètres ont également été reportées dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Résumé des paramètres obtenus après ajustement de l'équation III.1 pour différents matériaux de l'électronique organique

Matériau	$q$	$A$ (eV)	$B$ (nm <sup>3</sup> )	$a$ (nm)	$\sigma$ (%)
PMMA	2,37	0,322	0,0025	0,14	~5
PS	2,11	0,436	0,0024	0,13	~2
P3HT	2,03	1,15	0,0031	0,15	~10
PEDOT:PSS	2,18	1,15	0,0031	0,15	~9
AlQ <sub>3</sub>	1,6	0,083	0,0058	0,083	~1

Grâce à l'ensemble des données obtenues, il est possible d'établir des relations entre les valeurs des paramètres obtenus et le type de matériaux organiques. En comparant les valeurs du paramètre  $A$  dans le tableau III.3, il est en effet possible de distinguer un polymère d'une petite molécule. Bien que les valeurs de  $A$  soient différentes des valeurs obtenues dans la

publication de la littérature servant de référence pour la méthode (là où la comparaison est possible), la tendance des valeurs est similaire. Il en va de même pour les valeurs des paramètres  $B$  et donc de  $a$ . La similarité des résultats obtenus pour P3HT et PEDOT:PSS est à noter et ceci peut s'expliquer par le fait que les deux polymères ont en commun la même base de monomère à savoir le polythiophène  $(C_4H_2S)_n$ . De manière similaire, les deux polymères montrent une dégradation d'environ 10 nm due à l'exposition à l'atmosphère ambiante [14].

La méthode de l'ajustement de l'équation universelle de la pulvérisation par ions à clusters d'argon s'inscrit comme une approche pertinente pour l'étude des matériaux organiques par profil en profondeur avec ce canon ionique comme source de pulvérisation. Toutefois, l'écart des valeurs obtenues expérimentalement et des valeurs référencées dans la littérature indique une limitation de l'approche. Ces écarts peuvent être en partie dus à divers facteurs comme la masse molaire, l'épaisseur des films, ... En effet, il apparaît difficile de se référer exclusivement à des valeurs de la littérature pour prédire les meilleures conditions d'analyse d'un matériau organique. La création d'une base de données propre aux polymères d'une étude spécifique semble plus pertinente pour optimiser l'analyse d'un nouveau polymère. Dans le futur, elle pourrait permettre de classer efficacement les matériaux suivant différentes catégories (famille de matériau, masse molaire, ...) et de prédire pour un matériau de formulation inconnue si ce matériau est de type polymère ou de type petite molécule. A l'aide d'une large base de données, il pourrait même être possible de savoir quels sont les groupements moléculaires présents dans la molécule. En outre, certains travaux ont démontré l'influence de la masse molaire des polymères sur le comportement de pulvérisation. Cette méthode pourrait faire l'objet de futures études afin d'étudier de manière originale les effets de la masse molaire dans les analyses ToF-SIMS.

Au vu des résultats, pour la suite de nos investigations via des profils en profondeur que nous allons mettre en œuvre sur les matériaux organiques d'intérêt de l'électronique organique, si nous considérons un cahier des charges simplifié sous la forme de taux de pulvérisation élevés, cela mène a priori à sélectionner des valeurs plutôt élevées en énergie et en rapports  $E/n$  pour les conditions de pulvérisation avec le canon ionique  $Ar_n^+$ . L'énergie d'activation apparaît être un critère pertinent pour expliquer le choix du rapport  $E/n = 3,33$  eV/atome, ce qui peut correspondre à différentes conditions, dont  $Ar_{1500}^+$ , 5 keV,  $Ar_{3000}^+$ , 10 keV,  $Ar_{4500}^+$ , 15 keV et  $Ar_{6000}^+$ , 20 keV. Ceci détermine une préférence pour les conditions à énergie plus élevée dont en particulier  $Ar_{4500}^+$ , 15 keV car l'utilisation de cluster de grandes tailles a montré d'une part un faible endommagement de la surface et d'autre part peut potentiellement permettre de préserver l'information moléculaire. Il faut toutefois également prendre en compte l'influence de ces paramètres au niveau de la formation des ions secondaires et en particulier des ions moléculaires les plus spécifiques pour l'interprétation des résultats, mais également de la rugosité induite et le rapport entre les taux de pulvérisation de différentes couches composant un échantillon (ce qui sera discuté plus loin et qui sera important dans la chapitre IV pour les applications OLED, mais qui est aussi important pour limiter les artefacts dans la cas des



échantillons PS/PMMA où nous chercherons à la fois à minimiser la rugosité induite par le faisceau et celle induite par les différences de vitesses de pulvérisation).

### III.2.2.b. Formation des ions fragments et moléculaires en fonction de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon pour la pulvérisation par canon ionique $Ar_n^+$ des matériaux organiques d'intérêt

Tout comme l'étude du taux de pulvérisation volumique en fonction de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon, la formation des ions fragments et moléculaires doit être également prise en compte dans l'analyse ToF-SIMS. Comme rappelé en début de chapitre, l'utilisation du canon ionique à clusters d'argon s'inscrit comme une solution très efficace pour réduire l'endommagement chimique et améliorer la détection de l'information moléculaire. Le choix des conditions d'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon est prépondérant pour la pulvérisation des matériaux organiques, mais il s'agit donc dans cette partie d'étudier leur influence sur la fragmentation et l'ionisation de la matière issue du bombardement par ions à cluster d'argon.

Dans cette étude, il est donc proposé d'étudier l'évolution des intensités des ions fragments et moléculaires en fonction de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster pour chacun des matériaux analysés déjà pris en compte dans l'étude sur la pulvérisation par ions à cluster d'argon (III.2.2.a).

Au cours du traitement des données, il n'est pas apparu que les conditions d'énergie et du nombre d'atomes par cluster influençaient les intensités des ions secondaires détectés dans la partie stable des profils en profondeur. Les mêmes ions fragments et moléculaires, précédemment déterminés et utilisés dans l'étude des ions primaires pour l'acquisition de spectres (voir III.2.1), ont été suivis afin d'identifier les effets dus aux conditions des ions primaires dans le contexte de la pulvérisation.

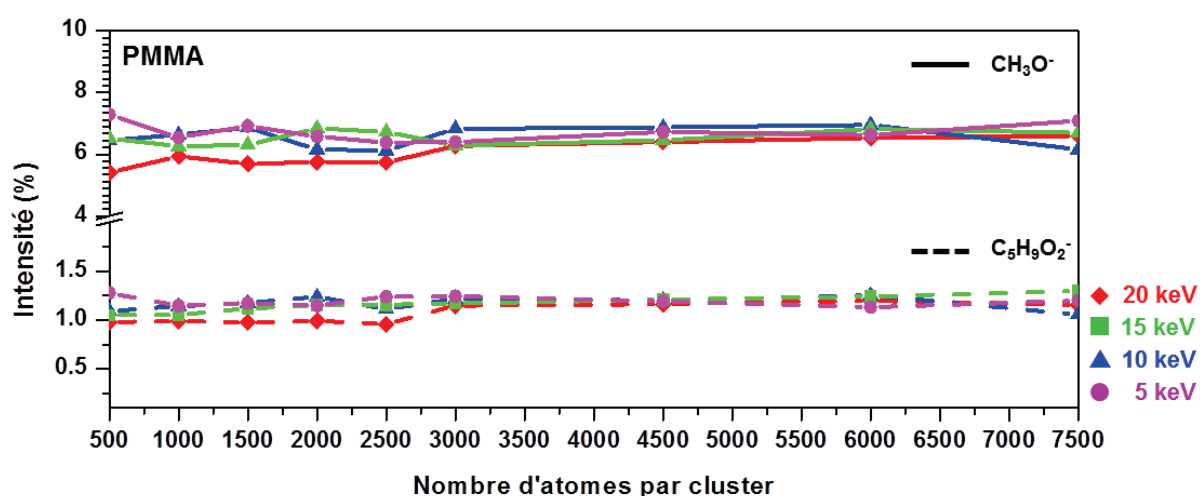


Figure III.13. Evolution des intensités des ions secondaires de type fragments ( $CH_3O^-$ ) et les ions moléculaires ( $C_5H_9O_2^-$ ) du PMMA obtenus par ToF-SIMS de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon pour la

**pulvérisation par canon ionique  $Ar_n^+$ . Les différentes ont été extraites du spectre de masse totale de la partie stable du profil en profondeur d'un film de PMMA. L'intensité a été normalisée par l'intensité totale.**

Dans le cas d'une pulvérisation par canon ionique à clusters d'argon  $Ar_n^+$  appliquée au cas du PMMA, l'évolution de la fraction de l'ion secondaire  $C_5H_9O_2^-$  (moléculaire) et celle de l'ion secondaire  $CH_3O^-$  (fragment) ont été étudiées en fonction du nombre d'atomes par cluster d'argon et pour les quatre énergies considérées (figure III.13). Les différentes courbes représentées pour chaque énergie ne semblent pas indiquer de variation particulière lorsque l'énergie diminue ou que le nombre d'atomes dans le cluster est augmenté. De plus, l'écart-type respectivement de 7,8% pour  $CH_3O^-$  et 6,4% pour  $C_5H_9O_2^-$  est relativement faible.

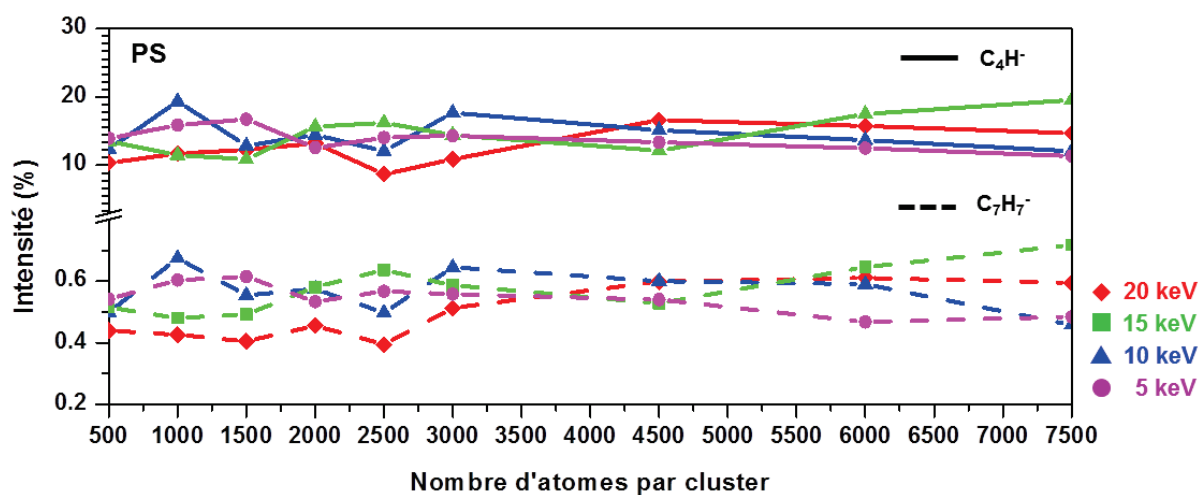


Figure III.14. Evolution des intensités des ions secondaires de type fragments ( $C_4H^-$ ) et les ions moléculaires ( $C_7H_7^-$ ) du PS obtenus par ToF-SIMS de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon pour la pulvérisation par canon ionique  $Ar_n^+$ . Les différentes ont été extraites du spectre de masse totale de la partie stable du profil en profondeur d'un film de PS. L'intensité a été normalisée par l'intensité totale.

Dans le cas d'une pulvérisation par canon ionique à clusters d'argon  $Ar_n^+$  appliquée au cas du PS, l'évolution de la fraction de l'ion secondaire  $C_7H_7^-$  (moléculaire) et celle de l'ion secondaire  $C_4H^-$  (fragment) ont été étudiées en fonction du nombre d'atomes par cluster d'argon et pour les quatre énergies considérées (figure III.14). Avec des écarts-types respectivement de 14,2% pour  $C_4H^-$  et 18,0% pour  $C_7H_7^-$ , les données obtenues pour le PS montrent une plus grande variation que pour le PMMA même si l'évolution des fractions des ions  $C_4H^-$  et  $C_7H_7^-$  ne semble pas décrire de tendance particulière lorsque le nombre d'atomes dans le cluster est important ou lorsque l'énergie diminue.

De manière générale, les mesures des intensités des ions secondaires de type fragments et les ions moléculaires n'ont pas montré de variation significative que ce soit pour le PMMA ou pour le PS. Ces résultats semblent donc indiquer que toutes les conditions sont favorables pour obtenir une intensité maximale pour les ions moléculaires les plus spécifiques des matériaux organiques étudiés.

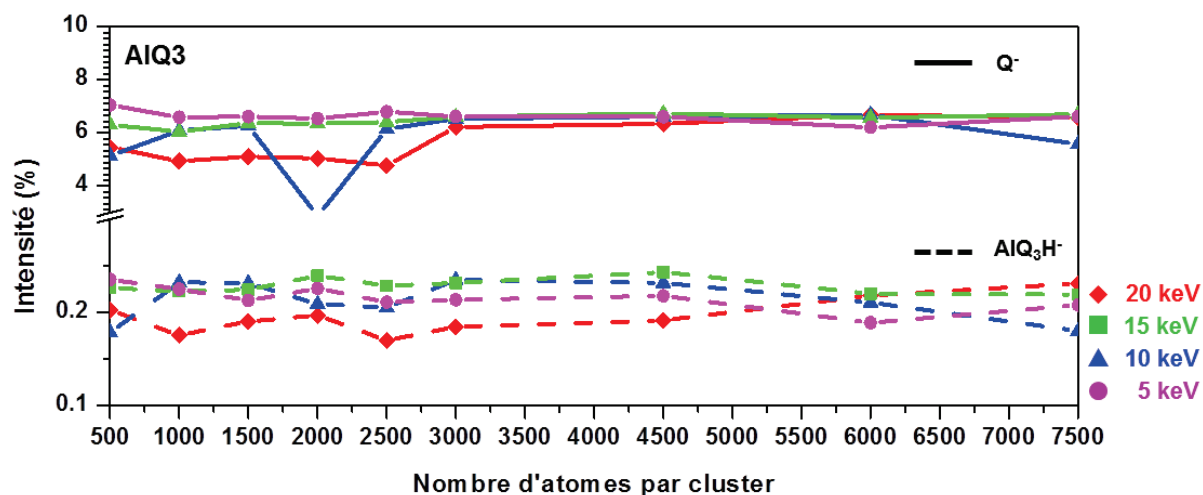


Figure III.15. Evolution des intensités des ions secondaires de type fragments ( $Q^-$  ou  $C_9H_6NO^-$ ) et les ions moléculaires ( $AlQ_3H^-$  ou  $C_{27}H_{19}N_3O_3Al^-$ ) et du  $AlQ_3$  obtenus par ToF-SIMS de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon pour la pulvérisation par canon ionique  $Ar_n^+$ . Les différentes ont été extraites du spectre de masse totale de la partie stable du profil en profondeur d'un film d' $AlQ_3$ . L'intensité a été normalisée par l'intensité totale.

En étudiant de la même manière un film composé de petites molécules d' $AlQ_3$  (figure III.15), aucune tendance spécifique n'apparaît au niveau de la fragmentation en fonction du nombre d'atome par ions à cluster d'argon et de l'énergie des ions. A noter toutefois, sauf pour un cluster à 3000-4500 atomes et 20 keV (intensité de l'ion fragment significativement plus faible). Les écarts-types respectivement de 14,6% pour  $Q^-$  et 9,3% pour  $AlQ_3H^-$  sont du même ordre que ceux obtenus pour le PS et le PMMA.

Au vu des résultats, pour la suite de nos investigations via des profils en profondeur que nous allons mettre en œuvre sur les matériaux organiques d'intérêt de l'électronique organique, si nous considérons un cahier des charges simplifié sous la forme d'une intensité maximale pour les ions moléculaires les plus spécifiques pour l'interprétation des résultats, cela nous mène a priori à conclure que toutes les conditions sont favorables, correspondant ainsi à la connaissance générale que le canon ionique à clusters favorise la détection de l'information moléculaire. Les conditions privilégiées au vu des résultats dans la partie III.2.2.a restent donc d'actualité après l'étude des résultats de la partie III.2.2.b. Les analyses ToF-SIMS réalisées dans une gamme de conditions de pulvérisations limitée par les conditions accessibles de notre instrumentation, n'ont montré que très peu de variation dans les informations accessibles par spectrométrie avec canon bismuth suite à une pulvérisation avec clusters d'argon.

Ainsi, comme il a été souligné à la fin de la partie précédente, d'autres paramètres tels que la rugosité induite et les vitesses d'abrasion relatives à différents matériaux constituant l'échantillon peuvent affecter l'analyse ToF-SIMS. Ces éléments seront donc abordés plus en détail dans le chapitre suivant.

### **III.2.2.c. Effets de la nature des ions du canon de pulvérisation sur des systèmes multi-phases**

Récemment, l'utilisation de la pulvérisation par le canon ionique à clusters d'argon a été comparée à d'autres sources ioniques comme le césium à très basse énergie (250 eV) et le  $C_{60}$  [15-18]. Ces deux autres types de canon ionique permettent également de conserver une information moléculaire spécifique lors de profil en profondeur de matériaux organiques mais, en général, seulement pour une gamme limitée de matériaux (et le plus souvent différente selon le canon ionique) [19, 20]. Ils ne conviennent pas pour les autres matériaux organiques à cause d'une accumulation de dégradation et de création de rugosité [21]. Cependant, les études menées avec le canon de pulvérisation  $C_{60}^{++}$  ont montré de nouvelles possibilités avec l'injection d'oxyde nitrique gazeux (NO) et un refroidissement à l'azote liquide [22]. De plus, les travaux de Houssiau *et al.* ont démontré l'intérêt de la pulvérisation  $Cs^+$  à très basse énergie césium (< 500 eV) pour l'analyse par profil en profondeur de matériaux organiques comme les systèmes multi-phases de type copolymères à bloc PS-*b*-PMMA [23].

Dans ce contexte et avec l'objectif d'optimiser l'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur de matériaux organiques d'intérêt pour l'électronique organique, nous avons souhaité comparer ces trois canons ioniques qui ont montré des perspectives prometteuses pour l'analyse ToF-SIMS de matériaux organiques. Cette démarche de comparaison des différents canons ioniques de pulvérisation a déjà permis d'étudier des multicouches d'acides aminés [17] et des multicouches d'hétérojonctions dans le domaine du photovoltaïque organique [15]. Les copolymères à bloc PS/PMMA étant une des applications que nous étudierons plus en détail, leur sélection a semblé judicieux pour l'évaluation des effets des différents canons ioniques pour une représentation optimale d'une distribution en profondeur d'une structure multicouche complexe (mais bien connue et ordonnée) de matériaux organiques. Cet intérêt a été souligné au chapitre 2 (voir section II.1.3) et l'ensemble des structures étudiées fera l'objet d'une partie du chapitre 4 (voir section IV.2.1).

La comparaison se basera donc sur les différents canons ioniques suivants : le canon ionique à clusters d'argon ( $Ar_n^+$ ), le canon  $Cs^+$  à faible énergie et grâce à une collaboration avec l'équipe du professeur A. Licciardello (Université de Catane, Italie), le canon ionique  $C_{60}^{++}$ . Comme indiqué au chapitre I (voir I.3.3.a), le protocole développé par cette équipe inclut l'ajout d'un flux d'oxyde nitrique gazeux (NO) et le refroidissement (voir les trois possibilités décrites en figure III.16).

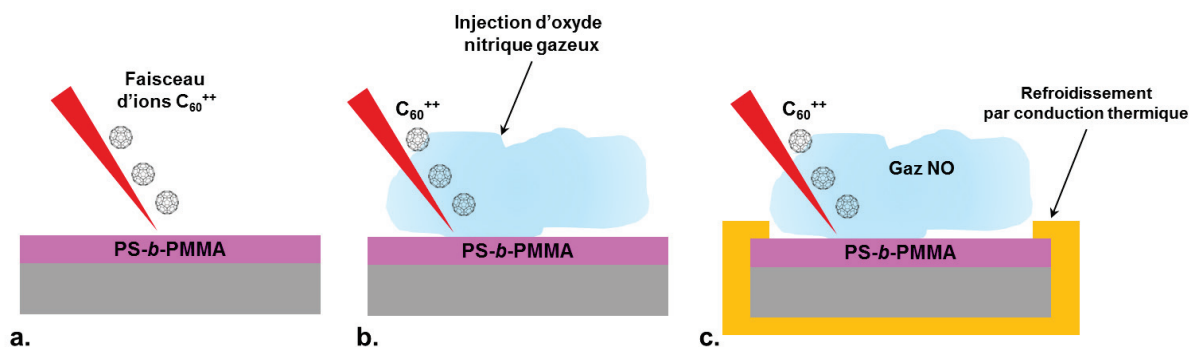


Figure III.16. Schémas des différentes conditions de pulvérisation développées pour le profil en profondeur par ToF-SIMS : (a) pulvérisation standard par faisceau d'ions  $C_{60}^{++}$ , (b) pulvérisation par faisceau d'ions  $C_{60}^{++}$  combinant l'injection d'oxyde nitrique gazeux, (c) pulvérisation par faisceau d'ions  $C_{60}^{++}$  combinant l'injection d'oxyde nitrique et le refroidissement de l'échantillon

L'échantillon de référence choisi pour cette étude est le copolymère à bloc PS-*b*-PMMA présentant une structuration en cylindres et qui a été dénommé Cyl\_121. Cet échantillon de référence d'épaisseur 220 nm (mesurée par ellipsométrie) a été au préalable étudié par SEM (image en électrons secondaires en figure III.17.a).

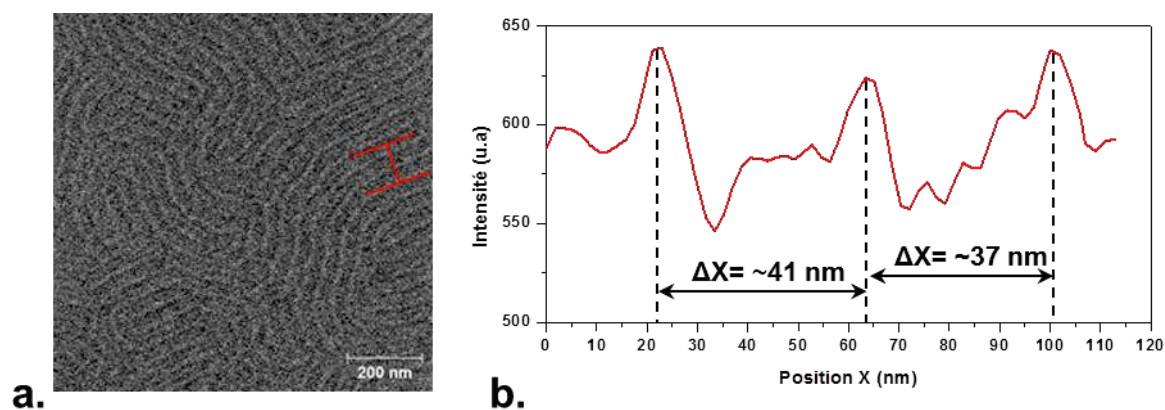


Figure III.17. (a) image SEM en électrons secondaires de la surface d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 220 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230 °C) (échantillon Cyl\_121), présentant des cylindres orientés verticalement (b) Profil extrait de la zone marquée en rouge dans l'image

Le profil extrait de l'image SEM, tracé sur la figure III.17.b, confirme que la périodicité entre les blocs cylindriques est d'environ ~39 nm.

Les ions secondaires choisis dans les profils en profondeur réalisés par faisceau d'ions  $C_{60}^{++}$  sont des ions de type moléculaire. Les ions  $C_7H_7^-$  et  $C_8H_7^-$  possèdent une structure chimique proche de celle de l'unité de répétition du polystyrène  $(C_8H_8)_n$ . De même, les ions  $C_5H_9O_2^-$  et  $C_4H_5O^-$  correspondent à l'unité de répétition du PMMA  $(C_5H_8O_2)_n$ .

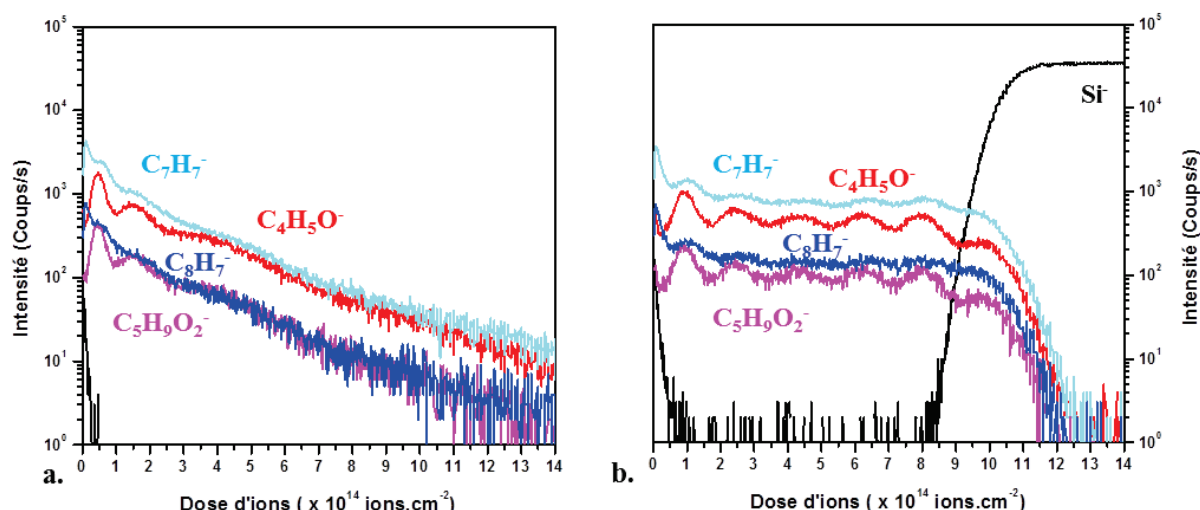


Figure III.18. Profils en profondeur ToF-SIMS obtenus par pulvérisation  $C_{60}^{++}$  à 20 keV d'un film PS-*b*-PMMA (épaisseur de 220 nm mesurée par ellipsométrie) organisé en blocs cylindriques, déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230 °C) (échantillon *Cyl\_121*) (a) sans flux d'oxyde nitrique injecté sur la surface de l'échantillon et (b) avec flux d'oxyde nitrique injecté sur la surface de l'échantillon

Comme le montre la figure III.18.a, l'utilisation de la pulvérisation  $C_{60}^{++}$  seul, sans refroidissement de l'échantillon ni injection d'un flux d'oxyde nitrique, ne permet pas un profil en profondeur représentatif de la structure copolymère à bloc PS-*b*-PMMA présentant une structuration en cylindres. Sous le faisceau d'ions  $C_{60}^{++}$ , les liaisons des deux polymères se rompent et peuvent ainsi former des radicaux libres. Dans le cas présent, les radicaux libres créés à partir du polystyrène mènent à des réactions de réticulation du polymère [24]. Il en résulte une diminution significative des taux de pulvérisation [24] de sorte que le volume du matériau endommagé par le canon ionique empêche l'accès à une zone intacte du matériau. L'ensemble conduit à une diminution rapide des intensités des ions secondaires spécifiques.

Comme indiqué ci-dessus, afin de piéger les radicaux libres et donc d'empêcher les réactions de réticulation, un flux d'oxyde nitrique gazeux peut être employé. L'oxyde nitrique forme en effet un radical qui pourra réagir avec les radicaux générés par le bombardement ionique. De plus, un refroidissement de l'échantillon a été mis en œuvre (voir figure III.16.b). Il est supposé que via des basses températures, ici, à -100°C (très éloignées de la température de transition vitreuse d'un polymère,  $T_g=95^\circ\text{C}$  pour PS et  $T_g=105^\circ\text{C}$  pour PMMA), les propriétés mécaniques des polymères sont modifiées, conduisant à une diminution de la topographie induite par le bombardement ionique et à un meilleur rendement d'ionisation.

Le profil en profondeur correspondant à l'injection de NO et au refroidissement de l'échantillon, illustré en figure III.19, présente une amélioration significative de la représentation de la structure. En effet, l'ajout d'un flux d'oxyde nitrique a fortement réduit la formation de la réticulation dans le matériau et a permis de conserver un environnement favorable à l'obtention d'un profil représentant la structure de l'échantillon. Le profil en profondeur montre des oscillations inhomogènes pour les ions secondaires spécifiques du PMMA. Celles-ci ne permettent de distinguer que partiellement les plans de cylindres dans la



profondeur. Cette observation sera davantage discutée dans le chapitre suivant à la section IV.2.1. De plus, une augmentation de l'intensité est bien observée par rapport au profil en profondeur de droite de la figure III.18.

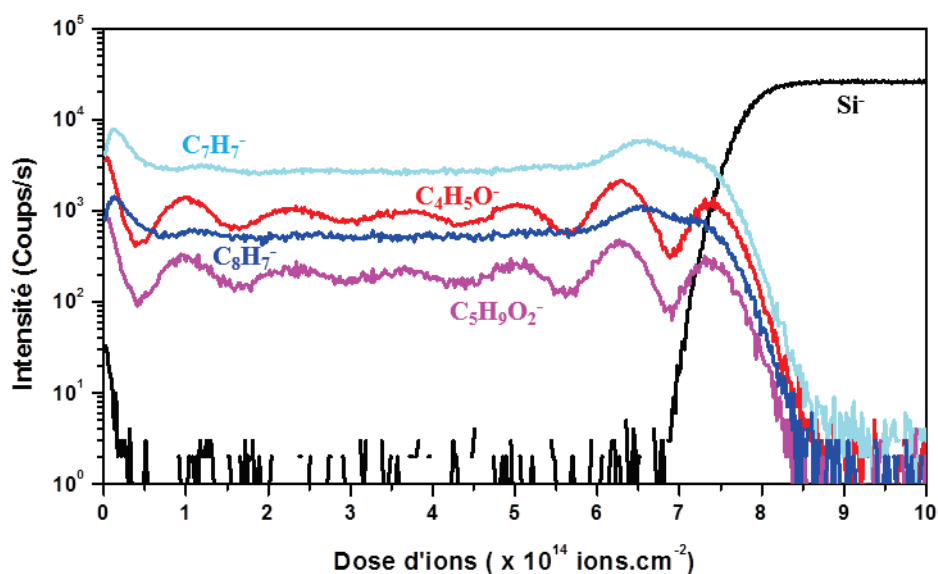


Figure III.19. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation  $C_{60}^{++}$  à 20 keV d'un film PS-*b*-PMMA (épaisseur de 220 nm mesurée par ellipsométrie) organisé en blocs cylindriques, déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230 °C)(échantillon *Cyl\_121*), avec flux d'oxyde nitrique injecté sur la surface de l'échantillon et refroidissement de l'échantillon ( $T = -100^{\circ}\text{C}$ )

Bien qu'ayant démontré un intérêt évident, l'appareillage complexe nécessaire à la réalisation de telles expériences peut être un frein à son utilisation généralisée pour l'analyse par profil en profondeur de matériaux organiques. Des résultats obtenus en utilisant un canon ionique  $\text{Cs}^+$  à très basse énergie (250 eV) se sont également révélés prometteurs pour étudier les copolymères à blocs PS-*b*-PMMA [23]. Agissant comme un agent d'extinction des radicaux libre, il permet d'inhiber la réticulation de la matière et améliore significativement les rendements d'ionisation négatifs [25, 26]. En outre, l'ajustement des conditions d'analyse a permis d'affiner le profil en profondeur tel qu'illustré en figure III.20. La dose d'ions  $\text{Bi}_3^+$  a monté certains effets sur le profil en profondeur : la réduction de la quantité d'ions d'analyse durant les cycles a ainsi permis d'améliorer la résolution en profondeur et l'allure des signaux ioniques [9]. Par la suite, la diminution de l'énergie d'accélération du faisceau à 15 keV, précédemment à 30 keV dans d'autres travaux publiés durant la thèse [23], a aussi conduit à l'amélioration de la qualité des profils en profondeur basés sur une pulvérisation avec le canon ionique  $\text{Cs}^+$  à très basse énergie.

Les ions secondaires choisis dans les profils en profondeur réalisés par faisceau d'ions césium à très-basse énergie sont des ions secondaires les plus caractéristiques de la pulvérisation  $\text{Cs}^+$  du monomère de PS et de PMMA. Les ions  $\text{C}_4\text{H}^-$  et  $\text{C}_6\text{H}^-$  sont des ions caractéristiques du PS et les ions  $\text{CH}_3\text{O}^-$  et  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2^-$  sont des ions spécifiques du PMMA.

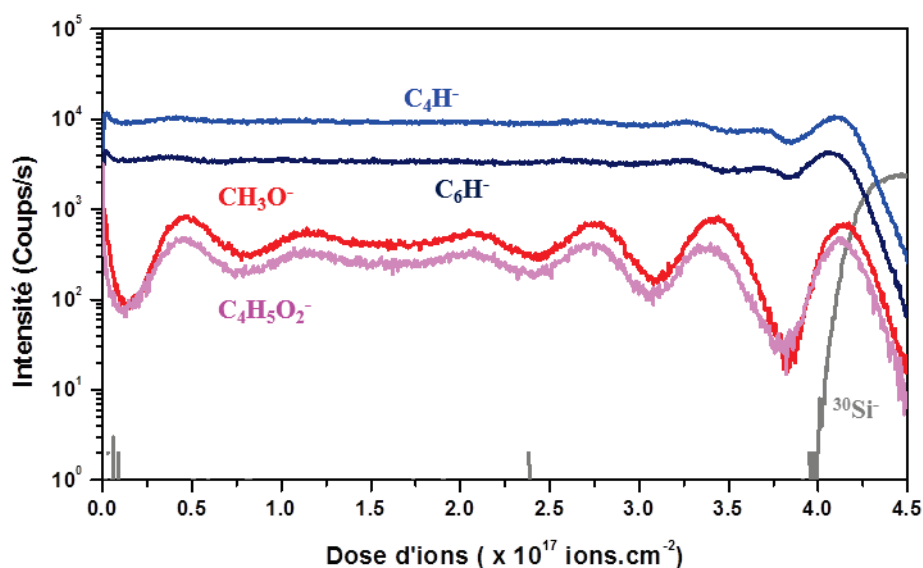


Figure III.20. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation  $\text{Cs}^+$  à 250 eV d'un film PS-*b*-PMMA (épaisseur de 220 nm mesurée par ellipsométrie) organisé en blocs cylindriques, déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230 °C) (échantillon *Cyl\_121*)

Le profil en profondeur obtenu par la pulvérisation  $\text{Cs}^+$  montre une forte concordance avec le profil précédemment obtenu avec la pulvérisation  $\text{C}_{60}^{++}$ . L'inhomogénéité des oscillations du PMMA ne semble pas due à la pulvérisation par faisceau d'ions mais pourrait bien être due à l'organisation des blocs de PMMA dans le film PS-*b*-PMMA recuit dans les conditions choisies initialement (5 min et 230°C). Comme déjà indiqué, cette observation sera davantage discutée dans le chapitre suivant à la section IV.2.1.

En plus des canons ioniques  $\text{C}_{60}^{++}$  et  $\text{Cs}^+$ , l'utilisation d'un canon ionique à clusters d'argon  $\text{Ar}_n^+$  a été prise en compte. Contrairement aux deux précédents types de canons ioniques et comme déjà discuté dans l'introduction de la section III.2.2, le canon ionique à clusters d'argon  $\text{Ar}_n^+$  est caractérisé par la possibilité de modifier l'énergie et le nombre d'atomes par cluster.

Comme discuté en I.3.3.b, les résultats obtenus par M.P Seah [2] sur la pulvérisation par faisceau d'ions à clusters d'argon ont montré qu'à énergie constante, une plus faible profondeur d'endommagement est obtenue pour de grandes tailles d'agrégat mais aussi que le volume sondé est aussi d'autant plus important que l'agrégat compte un nombre important d'atomes (élargissement de la zone d'impact). Pour un nombre d'atomes dans le cluster constant, l'énergie par atome apparaît comme le paramètre fondamental et ainsi la diminution du rapport  $E/n$  est une condition sine qua non pour réduire l'endommagement induit par la pulvérisation des clusters d'argon (voir III.2.2.a).



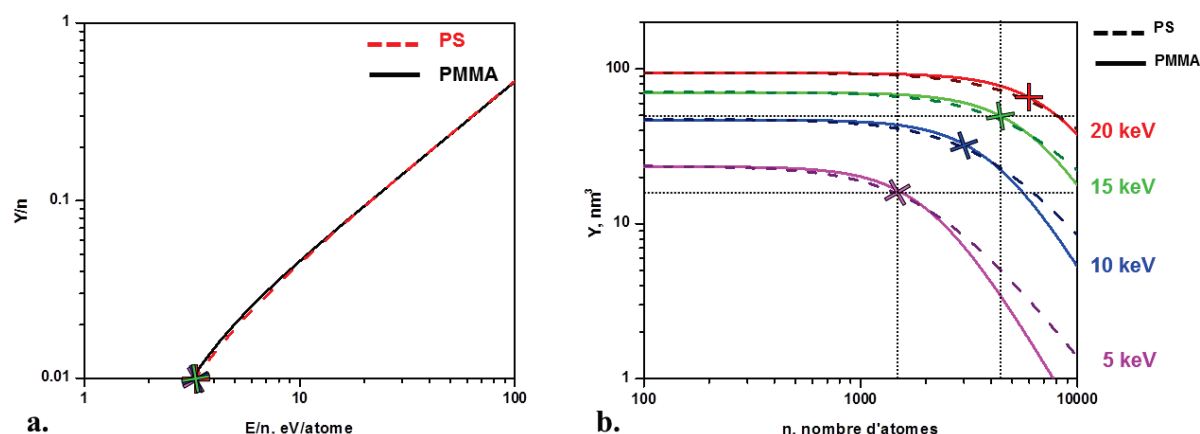


Figure III.21. (a) taux de pulvérisation volumique par atome en fonction de l'énergie par atome respectivement pour PS et PMMA d'après la référence [2]; (b) taux de pulvérisation volumique en fonction du nombre d'atomes par cluster pour respectivement pour PS et PMMA d'après la référence [2]. Identification des valeurs du taux de pulvérisation pour une énergie par atome égale à 3,33 eV/at

Nous avons présenté en III.2.2.a l'équation universelle du taux de pulvérisation des clusters d'argon, développée par M.P Seah [2]. En considérant les données disponibles pour le PS et le PMMA [2], la variation du taux de pulvérisation par atome d'argon ( $Y/n$ ) en fonction du rapport  $E/n$  (figure III.19.a) indique que, comme nous l'avons déjà discuté en III.2.2.a, la prise en compte du rapport  $E/n$  est judicieuse pour le choix des conditions de pulvérisation. Nous y avons également justifié le choix du rapport  $E/n = 3,33$  eV/atome.

La figure III.21.b indique que pour un rapport  $E/n = 3,33$  eV/atome, différentes configurations de conditions  $Ar_n^+$  peuvent donc être considérées comme optimales pour le profil en profondeur du PS et du PMMA avec le canon ionique à clusters d'argon :  $Ar_{1500}^+$ , 5 keV,  $Ar_{3000}^+$ , 10 keV,  $Ar_{4500}^+$ , 15 keV et  $Ar_{6000}^+$ , 20 keV.

Deux combinaisons différentes de  $E$  et  $n$  menant à ce rapport  $E/n$  ont été retenues sur la base des résultats obtenus en III.2.2.a pour étudier les effets sur le profil en profondeur du copolymère à bloc PS-*b*-PMMA présentant une structuration en cylindres : la première correspond à  $Ar_{4500}^+$  15 keV et la seconde à  $Ar_{1500}^+$  5 keV.

Les analyses ont été effectuées sur l'échantillon *Cyl\_121* et les résultats sont présentés en figure III.22.

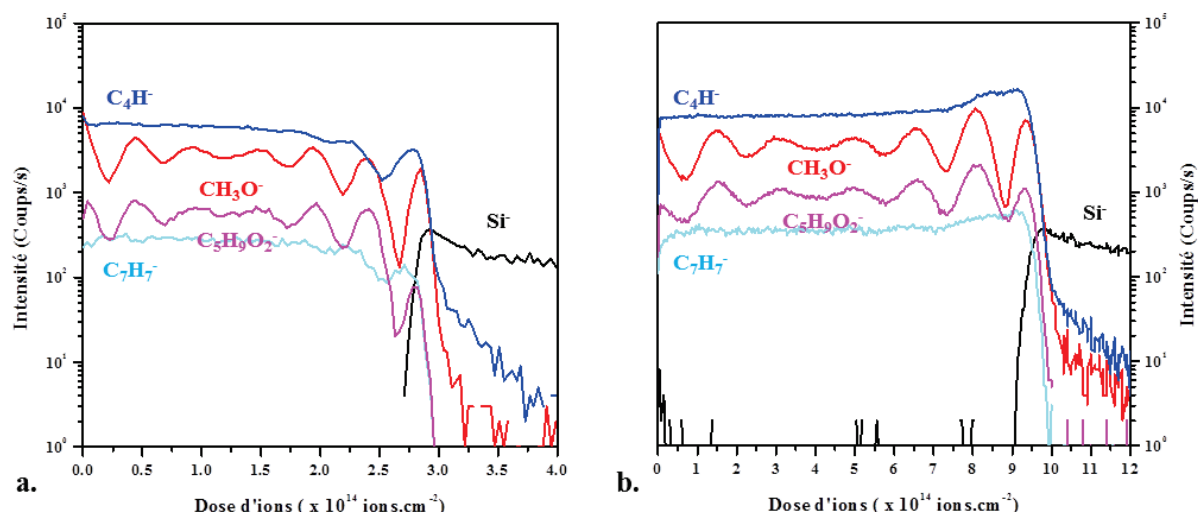


Figure III.22. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu respectivement, (a) par pulvérisation  $\text{Ar}_{4500}^{+}$  à 15 keV et (b) par pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^{+}$  à 5 keV, d'un film PS-*b*-PMMA de 220 nm organisé en blocs cylindriques, déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230 °C) (échantillon *Cyl\_121*)

Le profil en profondeur obtenu avec le canon de pulvérisation à clusters d'argon réglé (voir II.3) pour avoir des ions  $\text{Ar}_{4500}^{+}$  à 15 keV (figure III.22.a) montre des oscillations pour les ions secondaires caractéristiques du PMMA et décrit cinq périodes complètes comme les profils en profondeur obtenus dans les deux conditions de pulvérisation précédemment proposées. Les oscillations présentent - comme pour les profils obtenus avec les conditions précédentes ( $\text{C}_{60}^{++}$  à 20 keV + NO + refroidissement ;  $\text{Cs}^{+}$  à 250 eV) - des répétitions inhomogènes qui seront étudiées plus en détail dans la partie du chapitre IV.2.1 consacrée aux copolymères à blocs de différentes structures. De plus, une faible diminution des intensités des ions secondaires peut être notée dans la profondeur. Le signal à l'interface semble aussi indiquer une intensité plus importante pour les ions caractéristiques du polystyrène dans les derniers nanomètres du film organique. Le profil en profondeur obtenu avec une le canon de pulvérisation à clusters d'argon réglé (voir II.3) pour avoir des ions  $\text{Ar}_{1500}^{+}$  à 5 keV (figure III.22.b) indique le même nombre d'oscillations et la différence la plus notable se situe à l'interface entre le film organique et le substrat.

**Tableau III.4. Liste des taux de pulvérisation du PMMA et du PS en fonction des conditions de pulvérisation utilisées pour le profil en profondeur ToF-SIMS**

Condition d'analyse	Cs <sup>+</sup> 250 eV		C <sub>60</sub> <sup>++</sup> 20 keV		C <sub>60</sub> <sup>++</sup> + NO 20 keV		C <sub>60</sub> <sup>++</sup> +NO <sup>+</sup> refroidissement 20 keV		Ar <sub>4500</sub> <sup>+</sup> 15 keV		Ar <sub>1500</sub> <sup>+</sup> 5 keV	
Echantillon	PMMA	PS	PMMA	PS	PMMA	PS	PMMA	PS	PMMA	PS	PMMA	PS
Taux de pulvérisation volumique (nm <sup>3</sup> .ion <sup>-1</sup> )	11,6	3,4	80,2	25,6	65,9	23,44	46,7	24,7	65,4	49,1	21,8	16,4
Y_PMMA/Y_PS	3,4		3,1		2,8		1,9		1,3		1,3	

Le tableau III.4 présente les taux de pulvérisation du PMMA et du PS en fonction des conditions de pulvérisation utilisées pour un profil en profondeur ToF-SIMS. Le taux de pulvérisation du canon ionique Cs<sup>+</sup> à très basse énergie (250 eV) apparaît faible mais montre un écart important entre les deux matériaux. Ce résultat est confirmé par la littérature [6]. L'utilisation du protocole C<sub>60</sub><sup>++</sup> + NO + refroidissement a clairement mené d'une part, à une diminution significative du taux de pulvérisation par rapport au canon ionique C<sub>60</sub><sup>++</sup> seul, et d'autre part, à une réduction de l'écart entre les deux matériaux. Ce rapport est encore plus proche de l'unité dans le cas de la pulvérisation par Ar<sub>n</sub><sup>+</sup>. Le canon à clusters d'argon montre donc à la fois un taux de pulvérisation faible et une plus grande homogénéité de ce taux de pulvérisation entre le PS et le PMMA comme constaté dans la littérature [2]. Néanmoins, les variations des intensités des ions secondaires caractéristiques du PS et du PMMA au niveau de l'interface entre le copolymère et le substrat semblent indiquer une influence des différentes conditions de pulvérisation Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> sur l'allure du profil en profondeur. L'étude réalisée précédemment (voir III.2.2.a) a démontré que le taux de pulvérisation variait en fonction du nombre d'atomes présents dans le cluster d'argon et en fonction de l'énergie des ions. Rappelons que dans ce cas-ci, la question concerne deux conditions différentes de pulvérisation Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> lorsque l'énergie par atome du cluster est conservée constante.

Afin d'approfondir les effets des différentes conditions de pulvérisation Ar<sub>n</sub><sup>+</sup>, deux voies ont été explorées :

- l'analyse par spectroscopie XPS a permis d'évaluer la différence de dégradation chimique liée aux deux différentes conditions de pulvérisation;
- l'analyse par microscopie AFM a permis de caractériser la topographie induite lors de la pulvérisation via les deux différentes conditions de pulvérisation.

Ces analyses ont été effectuées sur deux échantillons homopolymères PS et PMMA (dénommés *h-PS* et *h-PMMA*). L'analyse préliminaire des échantillons *h-PS* et *h-PMMA* a ainsi montré une grande disparité entre les taux de pulvérisation des différents types de projectiles comme l'a rapporté le tableau III.4.

L'étude XPS du PS et du PMMA est basée sur les informations d'interprétation issues de la littérature [27, 28].

La figure III.23 montre la comparaison des spectres de surface XPS du PS pour le niveau de cœur C1s, obtenus après différentes conditions de pulvérisation ToF-SIMS ( $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV et  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV) et sur la surface d'origine du PS. Le spectre C1s du PS est composé d'un pic majeur à 284,5 eV et d'un second pic observé à énergie plus élevée (291,8 eV). Le premier pic est attribué à la liaison hybridée  $\text{sp}^2$  du carbone-carbone ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) et le second pic est attribué à la transition  $\pi-\pi^*$  (shake-up) [29].

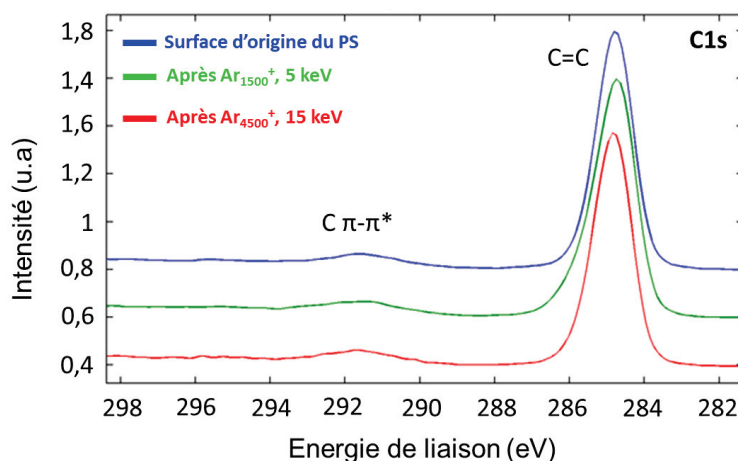


Figure III.23. Comparaison des spectres de surface XPS du PS pour le niveau de cœur C1s, obtenus après deux conditions différentes de pulvérisation ToF-SIMS ( $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV et  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV) et sur la surface d'origine du PS

Les spectres de surface XPS C1s du PS après les différentes conditions de pulvérisation ne montrent aucun changement significatif. La similarité des spectres XPS du PS après analyse ToF-SIMS et du spectre XPS du PS de la surface d'origine prouve la réduction de l'endommagement chimique dû à la pulvérisation par des ions à clusters d'argon pour le PS.

La figure III.24 montre la comparaison des spectres de surface XPS du PMMA pour le niveau de cœur C1s (figure III.24.a) et le niveau de cœur O1s (figure III.24.b), obtenus après deux conditions différentes de pulvérisation ToF-SIMS ( $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV et  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV) et sur la surface d'origine du PMMA. Le spectre C1s du PMMA est composé d'un pic majeur à 284,8 eV et présente un épaulement sur le côté supérieur de l'énergie de liaison du pic principal associé à un groupement C-O. Le pic à énergie plus élevée (288,8 eV) correspond à un groupement C=O. Le premier pic est attribué à la liaison hybridée  $\text{sp}^3$  du carbone-carbone ( $-\text{C}-\text{C}-$ ). Le spectre O1s du PMMA est composé de deux pics majeurs, respectivement à 530,4 eV et à 531,8 eV. Le pic à énergie plus élevée (531,8 eV) correspond à un groupement O=C. Le pic à énergie plus élevée (530,4 eV) est attribué à un groupement ( $-\text{O}-\text{CH}_3-$ ) [29].

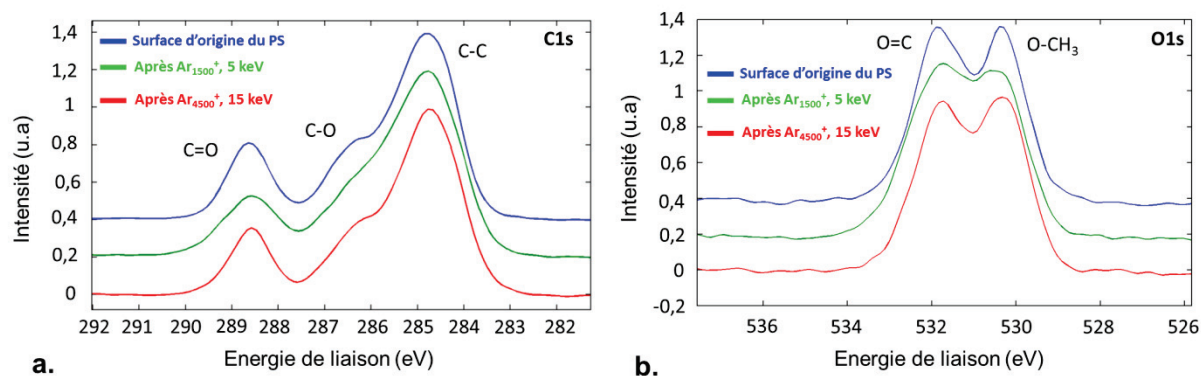


Figure III.24. Comparaison des spectres de surface XPS du PMMA (a) pour le niveau de cœur C1s et (b) le niveau de cœur O1s, obtenus après deux conditions différentes de pulvérisation ToF-SIMS ( $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV et  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV) et sur la surface d'origine du PMMA

Les spectres de surface XPS du PMMA ne décrivent pas ou peu de changements de l'information chimique. De même que pour le PS, la similitude des spectres XPS du PMMA après les différentes conditions de pulvérisation et du spectre XPS du PMMA de la surface d'origine montre un endommagement chimique assez limité dû à la pulvérisation par ions à clusters d'argon pour le PMMA. La disparition de l'épaule du C-O visible sur la figure III.22.a, n'est a priori pas significative d'un changement chimique dû à la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV. De la même manière, le léger rapprochement des pics O=C et O-CH<sub>3</sub>, constaté en figure III.24.b, ne semble pas caractéristique d'un changement chimique significatif qui serait dû à la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV.

Tableau III.5. Rapport semi-quantitatif O/C du PMMA pour différentes conditions de pulvérisation ToF-SIMS ( $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV et  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV) et sur la surface d'origine du PMMA (RSF (facteur de sensibilité) dans multipack, 0,314 pour C1s et 0,733 pour O1s)

Condition d'analyse	Surface d'origine	Surface après $\text{Ar}_{1500}^+$ 5 keV	Surface après $\text{Ar}_{4500}^+$ 15 keV
C1s (% at.)	72,13	72,26	72,69
O1s (% at.)	27,87	27,74	27,31
O/C	~0,39	~0,38	~0,38

Comme le montre le tableau III.5, la comparaison du rapport O/C pour les deux différentes conditions de pulvérisation ne montre pas de changements significatifs d'une dégradation due à la pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  avec des ions à clusters de taille et énergie différentes mais de même rapport E/n. De plus, en comparant les valeurs obtenues après pulvérisation avec la surface d'origine du PMMA, il est possible de constater que les signaux XPS sont similaires. La pulvérisation n'endommage donc pas l'échantillon PMMA au cours du profil en profondeur.

Ainsi, ces analyses réalisées par XPS sur le PS et le PMMA ont montré une préservation de l'information chimique par rapport à l'information d'origine des deux polymères.

L'étude de la topographie induite par les deux différentes conditions de pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  semble judicieuse afin de compléter les informations obtenues par XPS. A cet effet, une mesure de la rugosité moyenne quadratique (RMS, root mean square) ( $R_q$ ) a été obtenue via des images AFM. Cette mesure permet d'estimer l'écart moyen de hauteur entre chaque point d'une surface analysée :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2} \quad (\text{Eq. III.10})$$

Avec  $N$ , le nombre de points de l'image et  $r_j$ , la valeur de la hauteur mesurée par rapport à la moyenne par AFM.

Pour compléter l'interprétation de la rugosité, deux paramètres permettant d'évaluer la déviation statistique de la rugosité ont été ensuite calculés : la rugosité crête à crête moyenne ( $R_{tm}$ ) et la valeur moyenne de l'image AFM. La rugosité crête à crête moyenne ( $R_{tm}$ ) se calcule comme suit :

$$R_{tm} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \min_{(i-1)\frac{N}{m} < j < i\frac{N}{m}} r_j \right| + \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \max_{(i-1)\frac{N}{m} < j < i\frac{N}{m}} r_j \right| \quad (\text{Eq. III.11})$$

Avec  $N$  et  $r_j$  tels que définis ci-dessus et  $m$ , le nombre de longueurs échantillonnées ( $m=16$ ).

La valeur moyenne de l'image AFM permet d'évaluer l'amplitude des variations de la topographie sur les profils extraits de la zone encadrée. En sommant les points dans la direction  $y$  de cette zone, il est possible d'obtenir un profil de la rugosité suivant la position  $x$ .

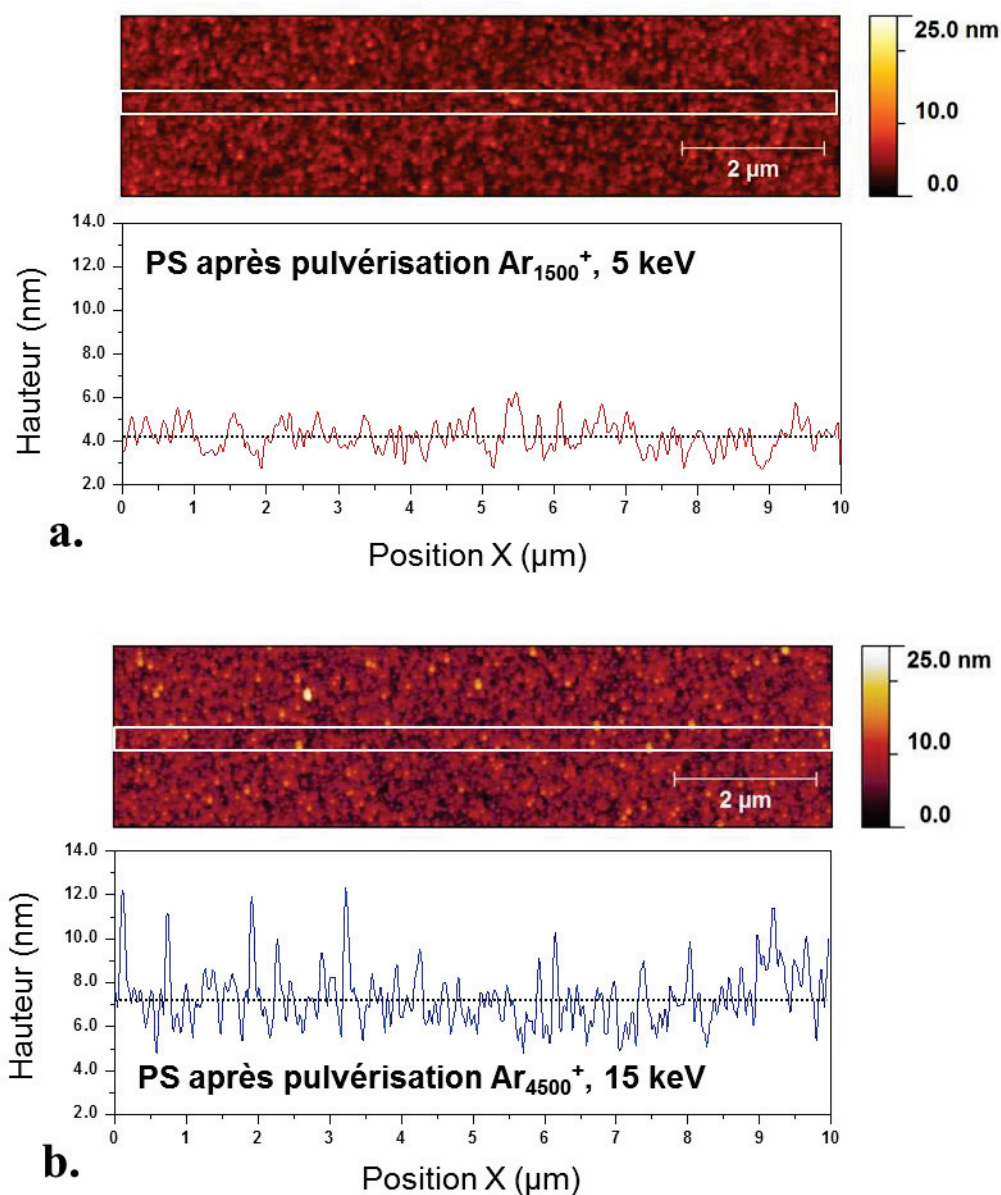


Figure III.25. Profil de la topographie induite extrait de l'image AFM au-dessus du profil après pulvérisation par (a)  $\text{Ar}_{1500}^+$  5 keV et (b)  $\text{Ar}_{4500}^+$  15 keV sur du PS



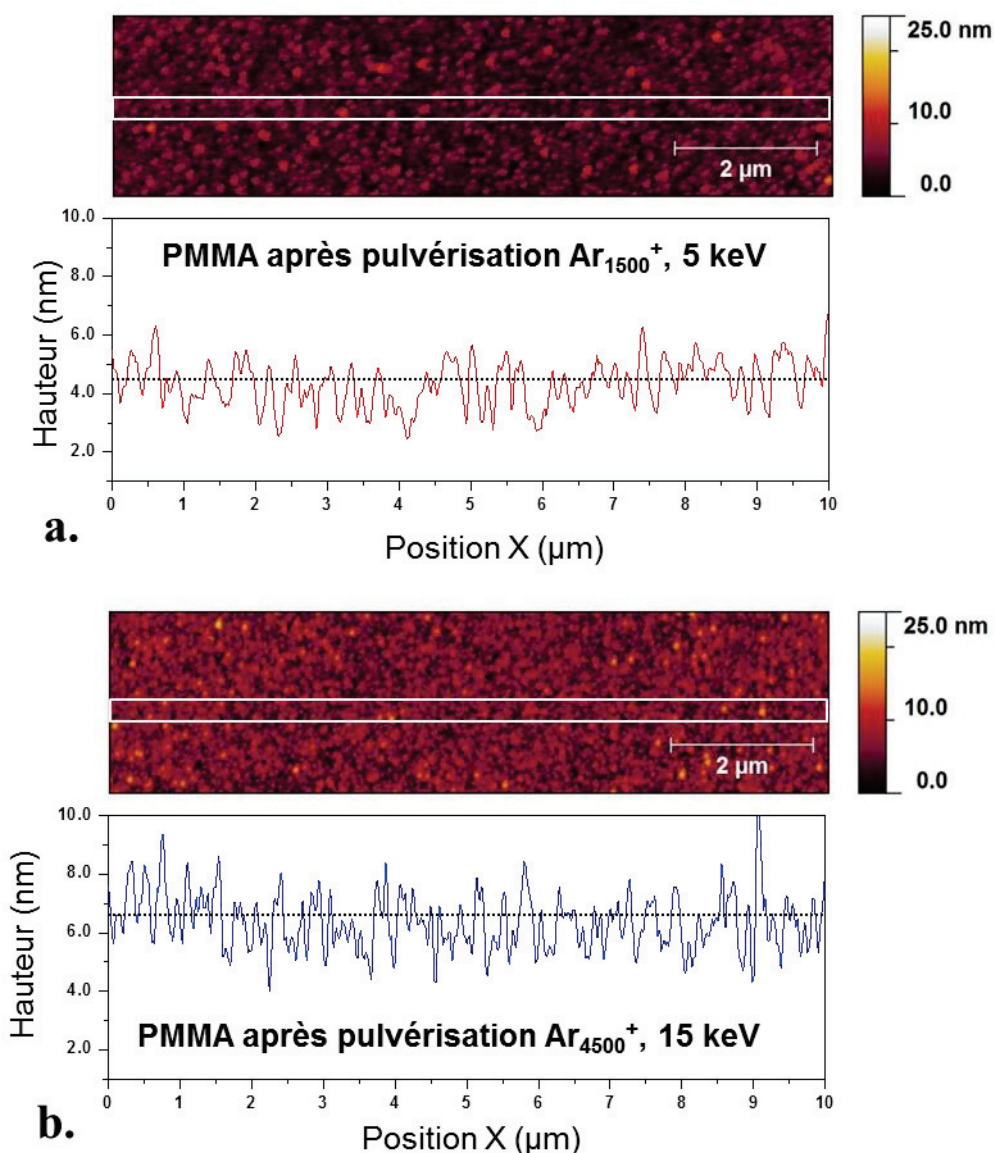


Figure III.26. Profil de la topographie induite extrait de l'image AFM au-dessus du profil après pulvérisation par (a)  $\text{Ar}_{1500}^+$  5 keV et (b)  $\text{Ar}_{4500}^+$  15 keV sur du PMMA

L'ensemble des valeurs des grandeurs caractéristiques de la rugosité de la surface du PS et du PMMA avant et après pulvérisation sont données dans le tableau III.6. Les images AFM en figure III.25.a et b ont été réalisées sur l'échantillon *h-PS* pour évaluer la différence de rugosité de surface induite par les deux différentes conditions de pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  (respectivement  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV et  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV). Les images de la topographie des fonds de cratère montrent une homogénéité de la rugosité pour les deux conditions de pulvérisation. Cependant, l'image obtenue après la pulvérisation avec des ions  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV, indique une augmentation de >25 % de la rugosité moyenne par rapport à celle mesurée sur l'image obtenue après la pulvérisation avec des ions  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV. De plus, la rugosité crête à crête est en augmentation pour les conditions  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV. Afin d'évaluer de manière optimale cette différence, une mesure de la variation de l'aire effective (= différence entre l'aire de la surface et l'aire projetée) a été effectuée (tableau III.6). Il est alors possible d'identifier une



augmentation significative de la topographie induite après la pulvérisation avec des ions  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV, soit 2 à 3 fois la variation mesurée par rapport à celle observée après la pulvérisation avec des ions  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV.

**Tableau III.6. Comparaison de la rugosité mesurée par AFM en surface du PMMA et du PS en fonction des conditions de pulvérisation utilisées pour le profil en profondeur ToF-SIMS avec le canon ionique à clusters d'argon**

Echantillon	Condition de pulvérisation	RMS (nm)	$R_q$ (nm)	$R_{tm}$ (nm)	Variation de l'aire effective (%)
PS	$\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV	~4	~1	~3	~0,2
	$\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV	~6	~2	~4	~0,4
PMMA	$\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV	~4	~1	~2	~0,1
	$\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV	~7	~2	~5	~0,5

Ainsi, bien que la pulvérisation ait été réalisée avec une énergie par atome constante, la topographie induite par la pulvérisation sous canon ionique à clusters d'argon semble affecter l'état de surface des deux polymères durant l'analyse différemment selon le choix de E et de n. L'amplitude de la topographie de la surface a augmenté pour la pulvérisation avec des ions  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV, avec un effet plus marqué pour le PMMA que pour le PS.

Le rapport E/n étant constant pour les deux conditions de pulvérisation, il est possible de comprendre que la différence constatée sur la topographie de surface est due à la taille du cluster d'argon. Pour un nombre d'atomes par cluster plus important, le rayon d'impact est plus grand pour l'ion  $\text{Ar}_{4500}^+$  que pour l'ion  $\text{Ar}_{1500}^+$ . Cette hypothèse pourrait faire l'objet de simulation par dynamique moléculaire afin de vérifier nos constatations. La différence de topographie observée entre PMMA et PS peut s'expliquer par la différence du taux de pulvérisation de ces deux matériaux dans les mêmes conditions de pulvérisation. Celle-ci est probablement liée aux propriétés mécaniques des deux polymères, le PMMA possédant un module de Young (1,8-3,1 GPa) plus faible que le PS (3,0-3,6 GPa).

Cette différence sur la rugosité induite avait déjà été identifiée dans le cas de la pulvérisation par les ions  $\text{C}_{60}^{++}$ , et nous avons noté qu'elle peut conduire à la diminution des taux de pulvérisation [30].

Les protocoles développés sur l'échantillon *Cyl\_121* ont montré des profils en profondeur similaires. Le même nombre de périodes est observé et l'allure de l'intensité des ions secondaires caractéristiques PMMA est semblable pour les trois conditions d'analyse ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{C}_{60}^{++}$  et  $\text{Ar}_{1500}^+$  qui est la condition  $\text{Ar}_n^+$  sélectionnée pour les résultats obtenus sur la rugosité induite). Afin d'approfondir la comparaison des trois types de canons ioniques de pulvérisation, deux types d'organisations des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA ont été étudiés (organisation en cylindres et organisation en sphères).

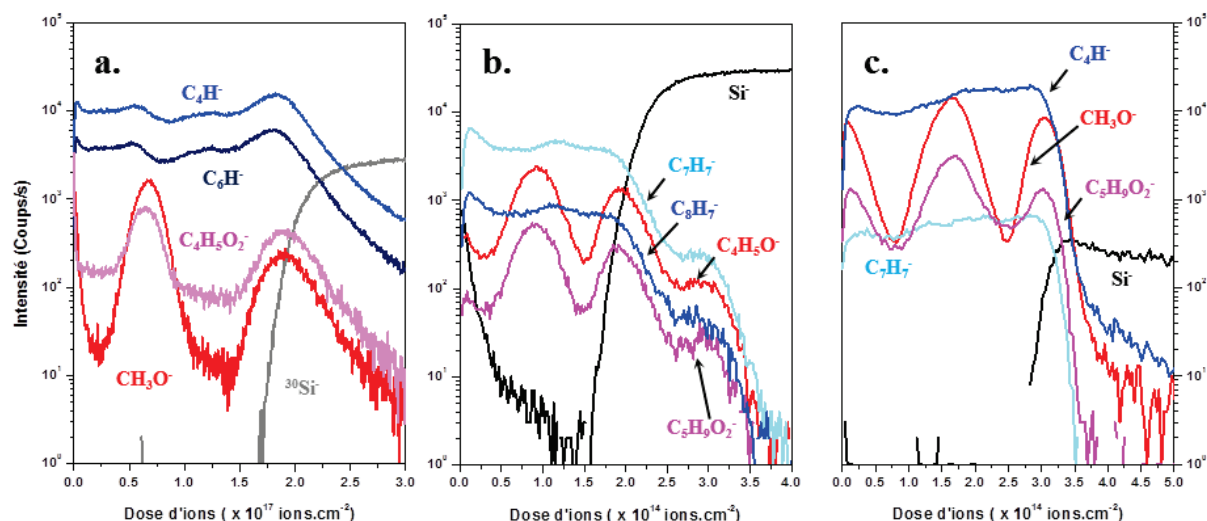


Figure III.27. Profils en profondeur ToF-SIMS obtenus respectivement, (a) par pulvérisation Cs<sup>+</sup> à 250 eV, (b) par pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup> à 20 keV et (c) par pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup> à 5 keV, d'un film PS-*b*-PMMA de 80 nm (épaisseur mesurée par ellipsométrie) organisé en blocs cylindriques (échantillon *Cyl\_II*), déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230 °C)

En observant les trois profils obtenus respectivement par pulvérisation Cs<sup>+</sup>, C<sub>60</sub><sup>++</sup> et Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup> dans le cas de l'échantillon *Cyl\_II* (organisation en cylindres), le même nombre d'oscillations en profondeur est visible. Toutefois, une oscillation partielle de PMMA est davantage visible en surface pour le profil obtenu par pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup> (figure III.27.c). Le profil en profondeur obtenu par pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup> montre une variation des intensités des ions secondaires caractéristiques du PS et PMMA à l'interface avec le silicium. L'oxyde de silicium présent en surface du substrat change probablement le taux d'ionisation (effet de matrice).

**Tableau III.7. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_11*) pour différentes conditions de pulvérisation. Conditions de recuit : 10 min et 230°C**

Condition de pulvérisation	Numéro d'oscillation du PMMA	Position du centre (nm)	Epaisseur (nm)
Cs <sup>+</sup> , 250 eV	Plan_cyl_1	~25	~9
	Plan_cyl_2	~70	~15
C <sub>60</sub> <sup>++</sup> , 20 keV, NO, refroidi	Plan_cyl_1	~30	~15
	Plan_cyl_2	~69	~12
Ar <sub>1500</sub> <sup>+</sup> , 5 keV	Plan_cyl_1	~42	~15
	Plan_cyl_2	~75	~11

Les mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA pour les différentes conditions de pulvérisation sont reportées dans le tableau III.7. La distance inter-plan diffère pour les trois conditions : ~45 nm pour Cs<sup>+</sup>, 250 eV, ~39 nm pour C<sub>60</sub><sup>++</sup>, 20 keV, NO, refroidissement et ~33 nm pour Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup>, 5 keV. Cette différence est liée à la différence de résolution en profondeur pour chacune des conditions d'analyse. Une étude comparative du C<sub>60</sub><sup>++</sup>, Cs<sup>+</sup> et Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> menée sur un multicouche d'acides aminées, a montré une supériorité de la pulvérisation Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> pour un multicouche modèle. Il a notamment été démontré qu'il possède une meilleure résolution en profondeur [18]. Bien qu'ayant montré des résultats prometteurs, la pulvérisation Cs<sup>+</sup> à 250 eV souffre d'une accumulation de l'endommagement alors que la pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup>, 20 keV, NO, refroidie et la pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup>, 5 keV sont davantage adaptées comme le montrent les taux de pulvérisation dans le tableau III.4. L'augmentation de la valeur d'épaisseur du plan de cylindres proche de l'interface pour la pulvérisation césium semble confirmer une accumulation de l'endommagement. En comparaison, les épaisseurs mesurées pour la pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup>, 20 keV, NO, refroidissement et la pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup>, 5 keV sont similaires. La diminution de l'épaisseur du plan de cylindres proche de l'interface sera étudiée plus en détail en IV.2.

Afin d'établir au mieux l'effet de la nature des ions du canon de pulvérisation sur le profil en profondeur des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA, un troisième échantillon organisé en sphères (échantillon *Sph\_1*) a été étudié.

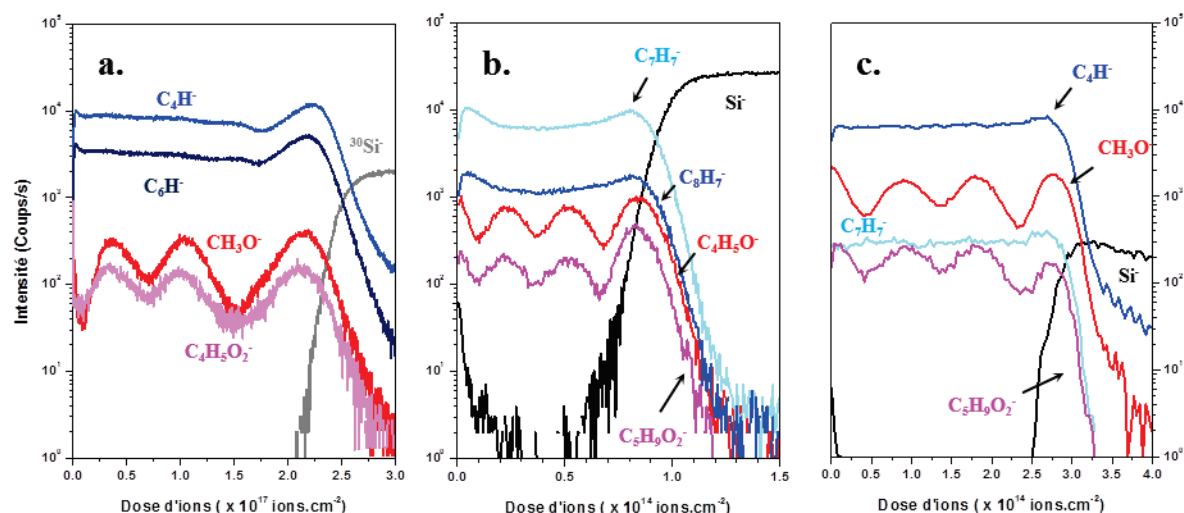


Figure III.28. Profils en profondeur ToF-SIMS obtenus respectivement, (a) par pulvérisation  $\text{Cs}^+$  à 250 eV, (b) par pulvérisation  $\text{C}_{60}^{++}$  à 20 keV et (c) par pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV, d'un film PS-*b*-PMMA de 70 nm (épaisseur mesurée par ellipsométrie) organisé en sphères (échantillon *Sph\_1*), déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230 °C)

De même que pour la figure III.27, les profils en profondeur représentés en figure III.28 montrent le même nombre d'oscillations pour les intensités des ions secondaires caractéristiques du PMMA. Une oscillation partielle de PMMA est à nouveau observée en surface du profil obtenu par pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  (figure III.28.c) à la différence des deux autres profils en profondeur. Par contre, le profil en profondeur obtenu par pulvérisation  $\text{C}_{60}^{++}$  (figure III.28.b) ne montre plus de variation des intensités des ions secondaires caractéristiques du PS et du PMMA à l'interface avec le silicium. Ce changement peut s'expliquer par la nature de la couche présente à l'interface avec le silicium. A la différence de l'échantillon précédent, le film organisé en sphères est déposé sur une couche de neutralisation d'environ 7-8 nm (voir II.1.3). La présence de la couche de neutralisation semble limiter la variation d'effet de matrice liée à l'interface.

**Tableau III.8. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 82/18 (épaisseur de 70 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Sph\_1*) pour différentes conditions de pulvérisation. Conditions de recuit : 5 min et 533,15 K**

Condition de pulvérisation	Numéro d'oscillation du PMMA	Position du centre (nm)	Epaisseur (nm)
Cs <sup>+</sup> , 250 eV	Plan_spher_1	~11	~6
	Plan_spher_2	~29	~7
	Plan_spher_3	~65	~8
C <sub>60</sub> <sup>++</sup> , 20 keV, NO, refroidi	Plan_spher_1	~17	~10
	Plan_spher_2	~37	~10
	Plan_spher_3	~59	~10
Ar <sub>1500</sub> <sup>+</sup> , 5 keV	Plan_spher_1	~21	~19
	Plan_spher_2	~42	~15
	Plan_spher_3	~68	~10

Les mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA pour les différentes conditions de pulvérisation sont reportées dans le tableau III.7. La distance inter-plan diffère à nouveau pour les trois conditions : ~27 nm pour Cs<sup>+</sup>, 250 eV, ~21 nm pour C<sub>60</sub><sup>++</sup>, 20 keV, NO, refroidi et ~23 nm pour Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup>, 5 keV, avec probablement la même origine (différence de résolution en profondeur). Comme pour les analyses réalisées sur l'échantillon *Cyl\_11*, la pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup>, 20 keV, NO, refroidi et la pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup>, 5 keV sont davantage adaptées que la pulvérisation Cs<sup>+</sup> 250 eV. A l'inverse des analyses précédentes, les épaisseurs mesurées pour la pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup>, 20 keV, NO, refroidissement sont plus stables que pour la pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup>, 5 keV.

Dans cette étude, il a été possible de constater que le profil en profondeur des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA pouvait être effectué avec différents canons ioniques de pulvérisation. Le césium très basse énergie qui s'est révélé prometteur pour l'analyse de telles structures confirme ses prédispositions pour l'analyse de matériaux organiques. De même, les résultats obtenus pour le protocole C<sub>60</sub><sup>++</sup>, NO, refroidissement prouvent que la méthode est prometteuse pour l'analyse de matériaux organiques. A l'inverse, la pulvérisation Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> a montré la nécessité d'étudier les effets dû à la pulvérisation aussi bien en caractérisant l'endommagement chimique que la topographie induite par la pulvérisation. Après avoir établi les meilleures conditions de pulvérisation selon Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup> 5 keV, les différentes conditions ont été comparées. Dans le cas d'un échantillon organisé en plan de cylindres, la pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup>, NO, refroidissement et la pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup> 5 keV, ont montré des résultats similaires. Le césium a pour sa part montré une difficulté à obtenir des mesures fiables des plans de cylindres. Dans le cas d'un échantillon organisé en sphères, la pulvérisation C<sub>60</sub><sup>++</sup>, NO, refroidissement a montré de meilleurs résultats que la pulvérisation Ar<sub>1500</sub><sup>+</sup> 5 keV.

### III.3. Modèle géométrique des architectures des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA

La simulation est un des principaux outils disponibles pour la compréhension de phénomènes physiques et a déjà donné des résultats particulièrement utiles dans le cadre de l'analyse ToF-SIMS. Cette approche a notamment permis de prédire les interactions des faisceaux d'ions avec la matière et a récemment conduit à une meilleure compréhension du bombardement par le canon ionique à clusters d'argon grâce aux calculs de dynamique moléculaire [3, 31]. Cependant, cette méthodologie nécessite une programmation complexe et une connaissance précise des systèmes modélisés.

Comme discuté en III.2, la différence entre les taux de pulvérisation volumiques des matériaux constitutifs des architectures des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA joue un rôle prépondérant dans l'analyse par profil en profondeur selon les conditions de bombardement avec le canon ionique à clusters d'argon. Pour affiner la compréhension des profils en profondeur, un modèle géométrique a été réalisé. Ce modèle a été construit sur base des données obtenues dans la section III.1.2, lors de l'étude de la pulvérisation des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA via le canon ionique à clusters d'argon. Le modèle, reporté en annexe C, est constitué de trois parties, la génération des motifs, la simulation de la pulvérisation et la visualisation des données (topographie induite, matériaux observés pour chaque point de données et profils en profondeur simulés).

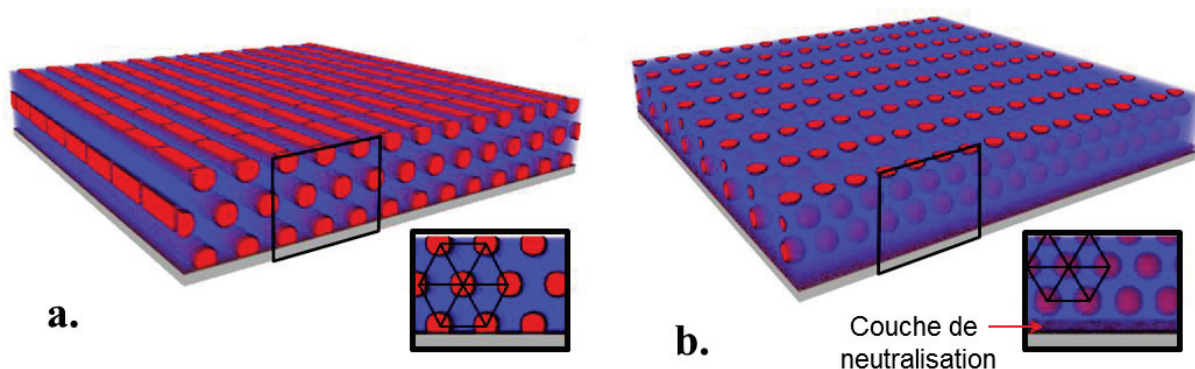


Figure III.29. Motifs simulés par le modèle géométrique décrit en III.3 en annexe C en vue XYZ, respectivement (a) d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Cyl\_11*) et (b) d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 82/18 (épaisseur de 70 nm mesurée par ellipsométrie) déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Sph\_1*). Les agrandissements dans le coin droit de chacune des figures décrivent une maille hexagonale.

La figure III.29 montre la génération des motifs et la position des blocs dans un film copolymère à blocs PS-*b*-PMMA avec une organisation, respectivement, en cylindres (figure III.29.a) et en sphères (figure III.29.b). Les blocs présentent une structure hexagonale centrée dans la direction XZ. Deux paramètres morphologiques ont été pris en compte, d'une part, le rayon et la longueur des blocs, et d'autre part, la périodicité des blocs. Dans le cas de l'organisation en sphères, une couche de neutralisation constituée par un film PS-*r*-PMMA greffé sur le substrat par un recuit thermique d'environ 8 nm d'épaisseur, décrite dans la section



II.1.3, a été simulée en affectant aléatoirement une proportion 82/18 % de PS/PMMA à la base du film (voir figure III.28.b).

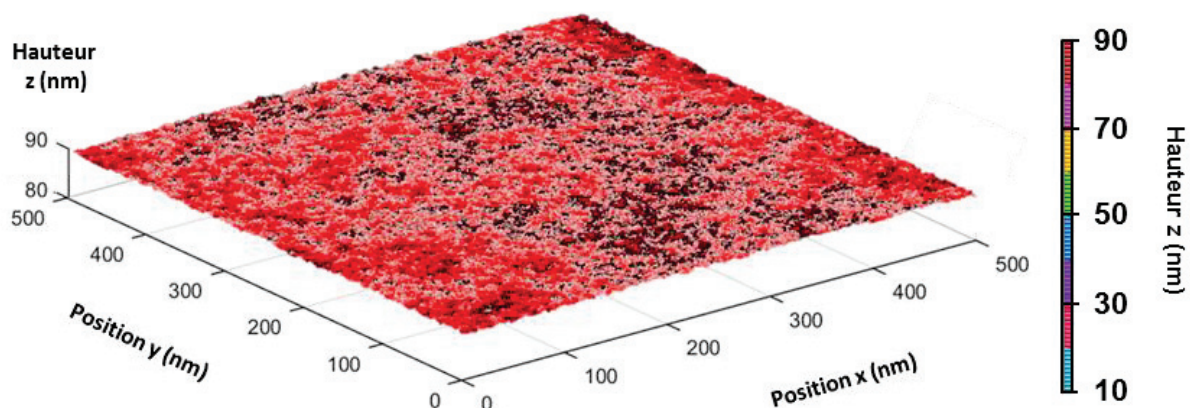


Figure III.30. Numérisation d'une surface de PS mesurée par AFM avant une analyse ToF-SIMS

Avant de simuler la pulvérisation de chacun des films, un état de surface initial a été considéré sur la base de l'image AFM obtenue sur un film PS non bombardé dont la topographie est apparue similaire à celle d'un film PMMA non bombardé, tel qu'illustré en figure III.30.

La simulation est basée sur la différence de taux de pulvérisation existant entre le PMMA et le PS. Afin d'améliorer le modèle, la rugosité mesurée par AFM a été ajoutée comme topographie induite par la pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$ . En se basant sur une architecture en bloc de PS-*b*-PMMA dans un film PS-*b*-PMMA, deux conditions différentes sont appliquées, soit la zone simulée correspond au PMMA auquel cas le retrait d'une épaisseur comparable aux conditions de pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  du PMMA sont calculées, soit elle correspond au PS et l'opération est réalisée pour les conditions de pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  du PS.

Les deux conditions de pulvérisation avec le canon ionique à clusters d'argon qui ont précédemment expérimentées, à savoir  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV et  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV, ont été simulées tout d'abord sur un film copolymère à blocs PS-*b*-PMMA avec une organisation en cylindres puis sur un film copolymère à blocs PS-*b*-PMMA avec une organisation en sphères. Les profils en profondeur obtenus lors de l'analyse (déjà illustrés en figure III.26) sont rappelés en figure III.31.a dans laquelle les ions secondaires ToF-SIMS  $\text{C}_4\text{H}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  et  $\text{Si}^-$  sont respectivement caractéristiques du PS, du PMMA et du substrat silicium. Les données acquises par ToF-SIMS ont été normalisées par la somme des intensités des ions secondaires  $\text{C}_4\text{H}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$  et  $\text{Si}^-$  et traduites en pourcentage afin d'être sur une échelle comparable par rapport aux résultats de simulation.

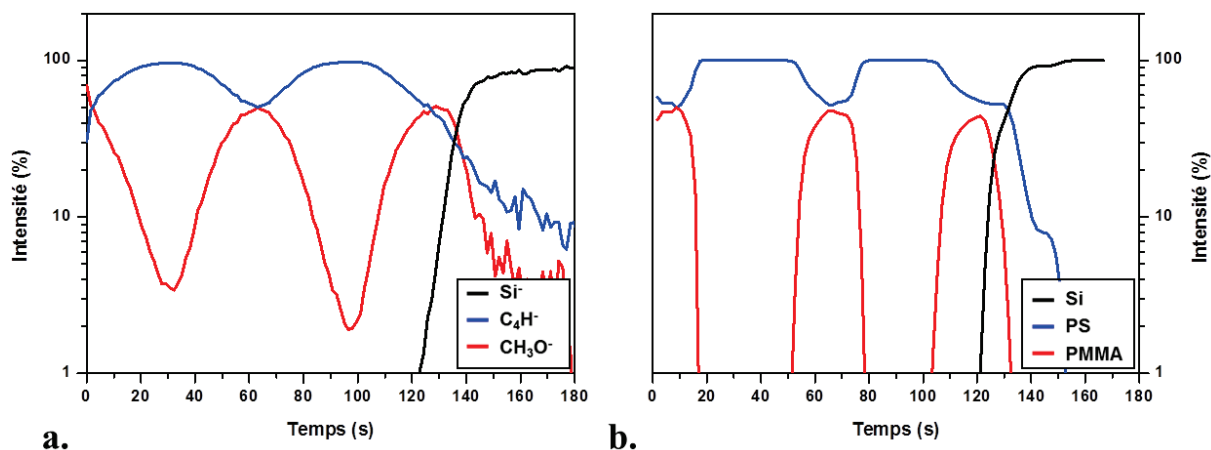


Figure III.31. Profil en profondeur ToF-SIMS d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Cyl\_11*) (a) mesuré expérimentalement (avec des intensités normalisées entre elles), dans les conditions de pulvérisation  $Ar_{1500}^{+}$  à 5 keV; (b) simulé par le modèle géométrique décrit en annexe C

La comparaison entre le profil en profondeur obtenu expérimentalement lors de la pulvérisation avec les conditions  $Ar_{1500}^{+}$ , 5 keV (figure III.31.a) et le profil en profondeur simulé (figure III.31.b) montre de nombreux points d'intérêt. D'une part, l'allure des deux oscillations complètes est similaire dans les deux cas. La première oscillation, observée entre 50 et 80 secondes, décrit un profil arrondi similaire au profil de celle observée expérimentalement. La seconde oscillation proche de l'interface avec le substrat, est quant à elle, particulièrement intéressante. L'oscillation simulée est quasi identique à l'oscillation obtenue dans le profil en profondeur acquis par ToF-SIMS. D'autre part, l'approche consistant à considérer les taux de pulvérisation volumiques des homopolymères PS et PMMA pour chacun des blocs correspondants semble adéquate pour décrire la pulvérisation d'un film copolymère à blocs PS-*b*-PMMA avec une organisation en cylindres de PMMA dans une matrice de PS.

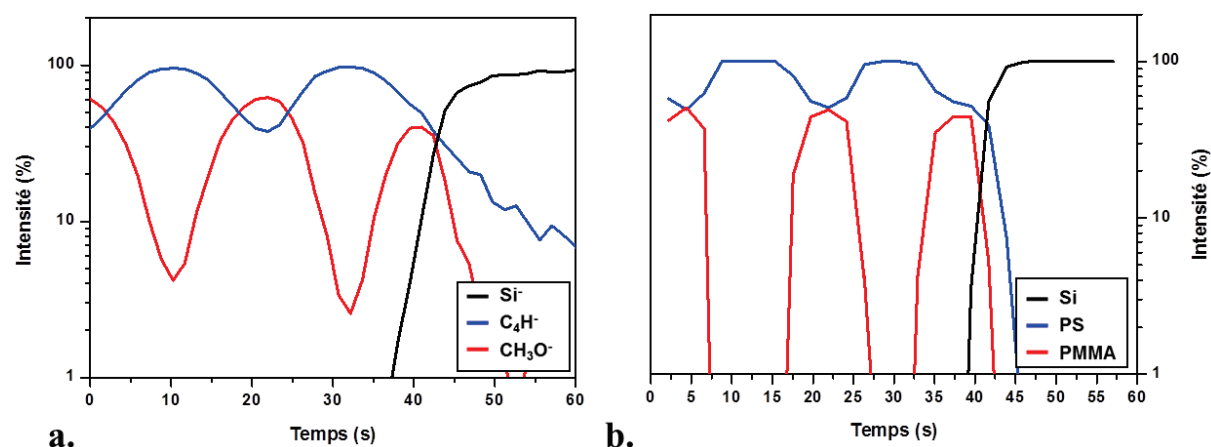


Figure III.32. Profil en profondeur ToF-SIMS d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Cyl\_11*) (a) mesuré expérimentalement (avec des intensités normalisées entre elles), dans les conditions de pulvérisation  $Ar_{4500}^{+}$  à 15 keV; (b) simulé par le modèle géométrique décrit en annexe C



La comparaison entre le profil en profondeur obtenu expérimentalement lors de la pulvérisation avec les conditions  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV (figure III.32.a) et le profil en profondeur simulé (figure III.32.b) indique des différences. Le profil en profondeur obtenu expérimentalement (figure III.32.a) montre que l'intensité maximale des oscillations pour les ions secondaires  $\text{CH}_3\text{O}^+$  diminue dans la profondeur alors que dans le cas de la simulation de la pulvérisation avec les conditions  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV, aucune réelle diminution de l'intensité du signal de PMMA dans la profondeur n'a été obtenue (figure III.32.b).

Pour mieux comprendre cette observation, il a été décidé de suivre par simulation, l'évolution de la topographie induite lors du bombardement ionique.

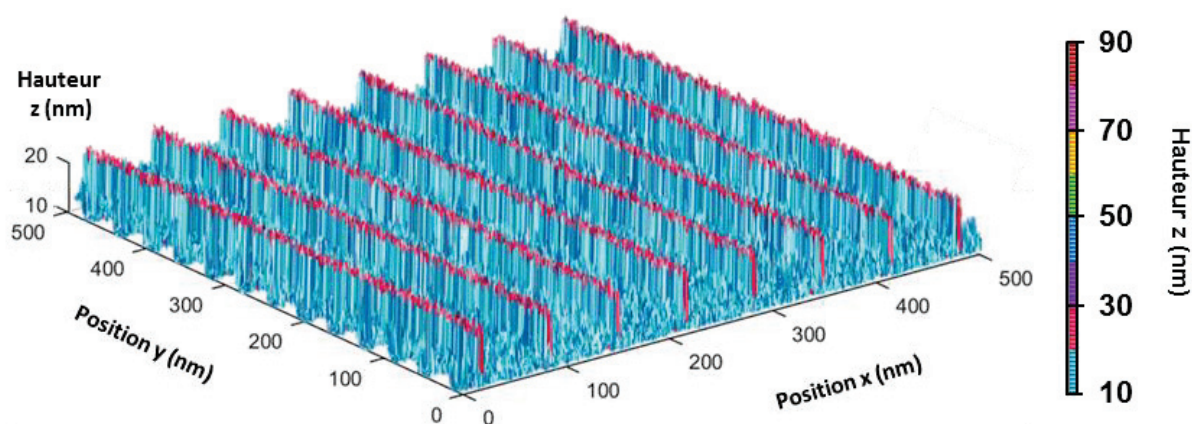


Figure III.33. Topographie simulée d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Cyl\_II*), après 38s de pulvérisation simulée par le modèle géométrique décrit en annexe C. Les cylindres sont orientés parallèlement à l'axe de la position x.

En observant la rugosité de la surface, après avoir atteint la seconde oscillation (soit après 38 secondes de pulvérisation), nous avons constaté que l'information chimique obtenue par l'acquisition de spectres ToF-SIMS provient de différents niveaux du film organique (figure III.33) puisque la rugosité maximum, due aux différentes vitesses de pulvérisation entre le PS et le PMMA, peut atteindre  $\sim 10$  nm. Ceci pourrait expliquer la diminution de l'intensité constatée sur les profils expérimentaux à l'approche de l'interface avec le substrat car l'intensité du silicium est relativement faible en comparaison aux intensités observées pour les matériaux organiques sous le bombardement par faisceau d'ions à cluster d'argon. De plus, au passage de l'interface avec le silicium, le taux de pulvérisation du silicium est très faible ( $0,0001 \text{ nm.s}^{-1}$ ) par rapport à des matériaux organiques (quelques  $\text{nm.s}^{-1}$ ) : la rugosité du film est ainsi éliminée jusqu'à être réduite à  $\sim 1$  nm (figure III.34).

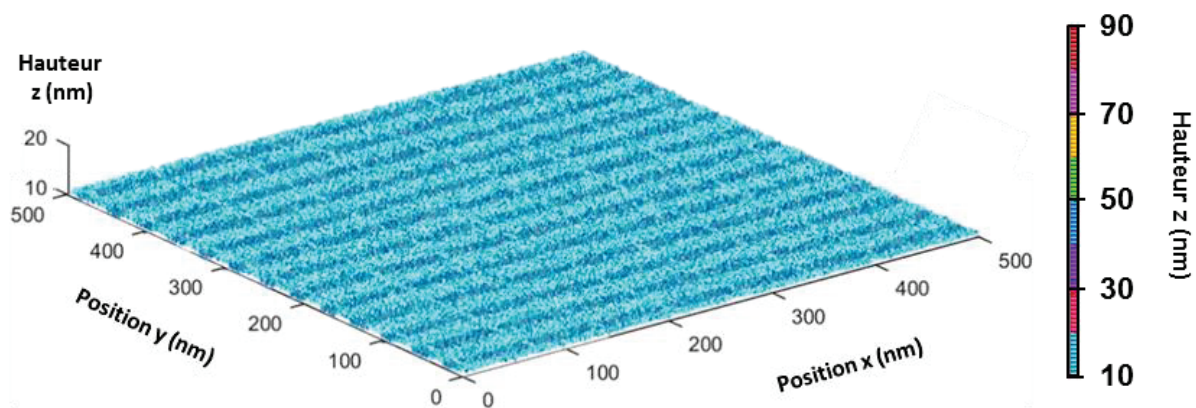


Figure III.34. Topographie simulée d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Cyl\_11*), après 55s de pulvérisation simulée par le modèle géométrique décrit en annexe C. Les cylindres sont orientés parallèlement à l'axe de la position x.

Malgré la quasi élimination de la rugosité de la surface de silicium par le canon ionique à clusters d'argon, il apparaît que la position des blocs laisse leurs empreintes dans le silicium. Comme le montre la figure III.35, le même résultat a été observé après une analyse par profil en profondeur avec un canon ionique  $\text{Cs}^+$  à très basse énergie (250 eV) [23].

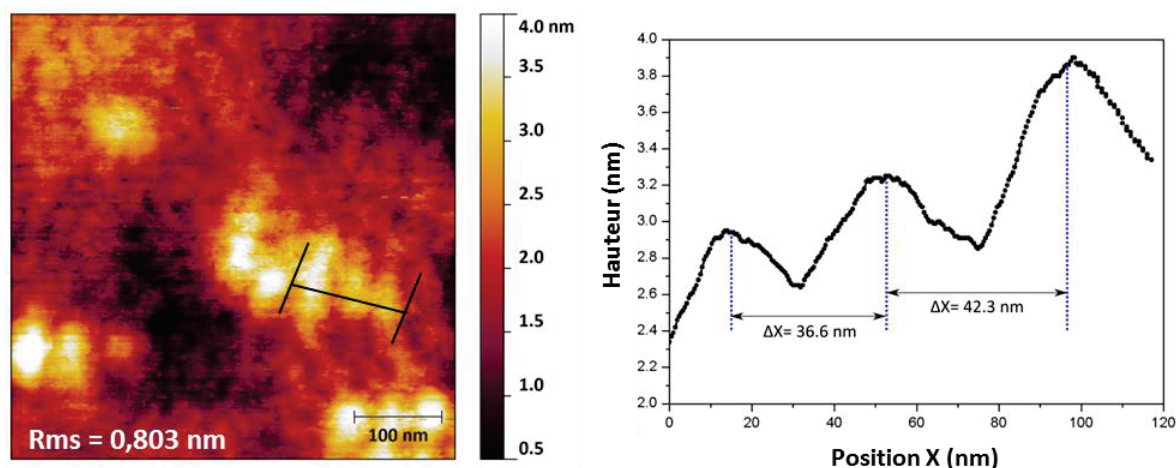


Figure III.35. (a) image AFM du fond de cratère d'un film PS-*b*-PMMA d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Cyl\_11*), après pulvérisation  $\text{Cs}^+$  250 eV. (b) Profil extrait de la zone marquée en noir

Après avoir extrait le profil d'une zone de la topographie imagée en AFM (figure III.34), nous constatons de légères variations de la rugosité qui sont caractéristiques de la période des cylindres qui composent le film copolymère à blocs PS-*b*-PMMA.

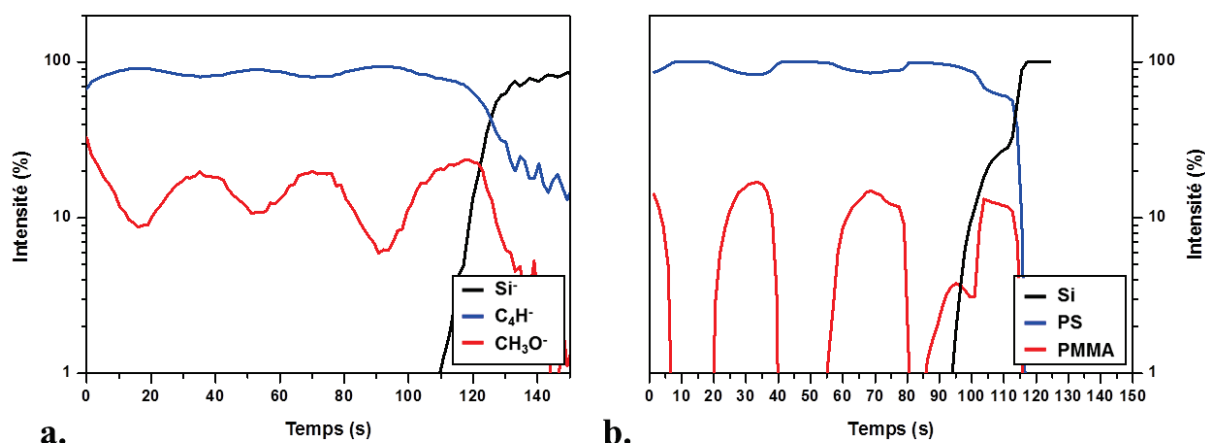


Figure III.36. Profil en profondeur ToF-SIMS d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 82/18 (épaisseur de 70 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Sph\_1*) (a) mesuré expérimentalement (avec des intensités normalisées entre elles), dans les conditions de pulvérisation Ar<sub>4500</sub><sup>+</sup> à 15 keV; (b) simulé par le modèle géométrique décrit en annexe C.

Le profil simulé pour un film copolymère à blocs PS-*b*-PMMA avec une organisation en sphères donne des résultats moins en accord avec le profil en profondeur expérimental (figure III.36). L'élargissement du dernier pic de PMMA est cependant bien reproduit, malgré le fait que le profil expérimental soit moins bien résolu que le profil simulé. La couche de neutralisation semble davantage affectée par la pulvérisation que lors de l'analyse ToF-SIMS et peut faire l'objet d'améliorations dans notre programme de simulation. Cependant, les oscillations décrites dans la simulation sont analogues aux observations réalisées expérimentalement.

Les modèles géométriques simulés ont permis de mieux comprendre les profils en profondeur expérimentaux obtenus sur des films copolymères à blocs PS-*b*-PMMA avec une organisation en cylindres ou en sphères. L'organisation idéale des blocs en une structure hexagonale centrée semble très proche de l'organisation des blocs dans les échantillons étudiés. En considérant une rugosité équivalente à la topographie induite sous l'effet du canon ionique à clusters d'argon, l'allure des oscillations du PMMA est proche de celles obtenues expérimentalement. En revanche, cette simulation ne permet pas de modéliser les effets de la topographie sur les taux de pulvérisation qui induisent un changement des taux d'ionisation à l'approche de l'interface.

### III.4. Conclusion du Chapitre III

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des conditions expérimentales pour le profil en profondeur ToF-SIMS des matériaux organiques d'intérêt pour l'électronique organique.

Afin de définir au mieux les conditions optimales du profil en profondeur, un cahier des charges a été établi pour chaque mode d'acquisition utilisé dans un profil en profondeur (acquisition de spectres de masses et décapage).

Pour ce qui concerne la phase d'acquisition des spectres de masses, nous avons tout d'abord mesuré l'intensité des ions secondaires détectés pour chacun des matériaux organiques d'intérêt et pour différents ions primaires ( $\text{Bi}_1^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Bi}_5^+$  à 15 et 30 keV,  $\text{Ar}_{1000}^+$  à 20 keV). Les taux d'émission d'ions secondaires les plus élevés ont ainsi été obtenus pour  $\text{Bi}_5^+$ , 30 keV. Les résultats pour  $\text{Ar}_{1000}^+$ , 20 keV ont, quant à eux, montré un niveau équivalent à ceux de  $\text{Bi}_3^+$ , 15 keV. La formation des ions fragments et moléculaires en fonction du type et de l'énergie d'ions primaires a ensuite été étudiée. Celle-ci a démontré de meilleurs signaux moléculaires pour les ions bismuth de type cluster en comparaison aux ions  $\text{Bi}_1^+$  et  $\text{Ar}_{1000}^+$ . Parmi les ions bismuth de type cluster, nous avons utilisé exclusivement les ions  $\text{Bi}_3^+$  à 15 keV pour la phase d'acquisition des spectres de masses. Ce choix a été motivé par la nécessité de réduire significativement la profondeur d'implantation et de limiter l'accumulation de l'endommagement dû aux ions en diminuant l'énergie des ions primaires incidents.

La phase de décapage par canon ionique à clusters d'argon  $\text{Ar}_n^+$  a ensuite été étudiée. Pour comprendre au mieux l'influence de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon sur le profil en profondeur ToF-SIMS de matériaux organiques, un modèle prédictif développé par M.P. Seah a été utilisé. En se basant sur le modèle, il a été possible d'interpréter la relation entre les valeurs des paramètres obtenus et le type de matériaux organiques, notamment, comme déjà mis en évidence par les travaux de M.P. Seah, de distinguer un polymère d'une petite molécule. Néanmoins et bien que les tendances soient similaires, un écart significatif entre les paramètres issus de nos données expérimentales et les valeurs de la littérature est apparu. Ces écarts ont révélé la difficulté de se référer exclusivement à des valeurs de la littérature pour prédire les meilleures conditions d'analyse d'un matériau organique. Pour notre étude et en considérant notre cahier des charges, le choix de maximiser le taux de pulvérisation a été fait. Pour ce faire, des valeurs élevées en énergie et en rapports  $E/n$  ont été retenues pour les conditions de pulvérisation utilisant  $\text{Ar}_n^+$ . Afin de favoriser l'information moléculaire, l'énergie d'activation est apparue comme un critère pertinent. Cette démarche a montré que pour une énergie par atome de l'ion à cluster d'argon proche de l'énergie d'activation du polymère, le nombre de monomères désorbés du polymère à l'impact est maximum. Ceci nous a conduit à privilégier le rapport  $E/n = 3,33$  eV/atome et à considérer une énergie élevée et des tailles de clusters grandes pour diminuer la profondeur d'implantation des ions primaires. Ces différentes observations nous ont mené à sélectionner les conditions  $\text{Ar}_{4500}^+$ , 15 keV. La formation des ions secondaires et en particulier des ions secondaires moléculaires n'a, pour sa part, pas permis de

révéler une influence de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon sur la part de l'information moléculaire dans les profils en profondeur.

Dans l'étude des structures obtenues au niveau des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA, une comparaison entre trois différents canons ioniques ( $\text{Ar}_n^+$ ,  $\text{Cs}^+$  à très basse énergie et  $\text{C}_{60}^{++}$ , avec un flux d'oxyde nitrique (NO) et un refroidissement à l'azote liquide) a été proposée. Les observations réalisées ont mené à identifier les meilleures conditions de pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  pour ces copolymères à blocs PS-*b*-PMMA comme étant  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV. Durant cette étude, il est apparu judicieux de tenir compte en particulier de la topographie induite par la pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  (ce que nous avons fait grâce à des mesures AFM). Sur nos échantillons, les trois canons ioniques se sont ainsi révélés intéressants. Il faut noter, bien que la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$ , 5 keV ait fourni les meilleures représentations des structures, que la qualité de la pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  soit affectée par la morphologie des blocs PMMA dans le film copolymère à bloc PS-*b*-PMMA.

Afin d'étudier cette dépendance liée à la morphologie, une simulation des profils en profondeur basée sur un modèle géométrique des architectures des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA a été développée. Notre modèle a été programmé en se basant sur l'hypothèse qu'une topographie pourrait être induite par la pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$ . En considérant une rugosité équivalente à la topographie induite sous l'effet du canon ionique à clusters d'argon sur les homopolymères PS et PMMA, l'allure du profil simulé est proche de celle du profil expérimental. La simulation a néanmoins montré certaines limites pour modéliser les variations du taux de pulvérisation à l'approche de l'interface.



## Bibliographie

- [1] J. Matsuo, S. Ninomiya, Y. Nakata, Y. Honda, K. Ichiki, T. Seki, T. Aoki, "*What size of cluster is most appropriate for SIMS?*", Applied Surface Science, 255, 1235, (2008).
- [2] M. P. Seah, "*Universal Equation for Argon Gas Cluster Sputtering Yields*", The Journal of Physical Chemistry C, 117, 12622, (2013).
- [3] Z. Postawa, "*Sputtering simulations of organic overlayers on metal substrates by monoatomic and clusters projectiles*", Applied Surface Science, 231–232, 22, (2004).
- [4] G. Nagy, A. V. Walker, "*Enhanced secondary ion emission with a bismuth cluster ion source*", International Journal of Mass Spectrometry, 262, 144, (2007).
- [5] G. Nagy, P. Lu, A. Walker, "*An investigation of secondary ion yield enhancement using Bi<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1, 3, 5) primary ions*", Journal of The American Society for Mass Spectrometry, 19, 33, (2008).
- [6] L. Houssiau, N. Mine, "*Molecular depth profiling with reactive ions, or why chemistry matters in sputtering*", Surface and Interface Analysis, Volume 43, 146, (2011).
- [7] M. S. Wagner, "*Molecular Depth Profiling of Multilayer Polymer Films Using Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*", Analytical Chemistry, Volume 77, 911, (2004).
- [8] M. Jørgensen, K. Norrman, F. C. Krebs, "*Stability/degradation of polymer solar cells*", Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 686, (2008).
- [9] S. Muramoto, J. Brison, D. G. Castner, "*ToF-SIMS depth profiling of trehalose: the effect of analysis beam dose on the quality of depth profiles*", Surface and Interface Analysis, 43, 58, (2011).
- [10] J. Lub, F. C. B. M. van Vroonhoven, D. van Leyen, A. Benninghoven, "*Static secondary ion mass spectrometry analysis of polycarbonate surfaces. Effect of structure and of surface modification on the spectra*", Polymer, 29, 998, (1988).
- [11] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda, A. Kirkpatrick, "*Materials processing by gas cluster ion beams*", Materials Science and Engineering: R: Reports, 34, (2001).
- [12] V. Cristaud, C. Poleunis, B. Czerwinski, A. Delcorte, "*Ar cluster sputtering of polymers: effects of cluster size and molecular weights*", Surface and Interface Analysis, 46, 79, (2014).
- [13] J. C. Vickerman, J. C. V. D. Briggs, D. Briggs, "*ToF-SIMS: Materials Analysis by Mass Spectrometry*", IM Publications, (2013).
- [14] M. O. Reese, A. J. Morfa, M. S. White, N. Kopidakis, S. E. Shaheen, G. Rumbles, D. S. Ginley, "*Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices*", Solar Energy Materials and Solar Cells, 92, 746, (2008).
- [15] T. Mouhib, C. Poleunis, N. Wehbe, J. J. Michels, Y. Galagan, L. Houssiau, P. Bertrand, A. Delcorte, "*Molecular depth profiling of organic photovoltaic heterojunction layers by ToF-SIMS: comparative evaluation of three sputtering beams*", Analyst, 138, 6801, (2013).
- [16] D. Rading, R. Moellers, H. G. Cramer, E. Niehuis, "*Dual beam depth profiling of polymer materials: comparison of C60 and Ar cluster ion beams for sputtering*", Surface and Interface Analysis, n/a, (2012).
- [17] N. Wehbe, T. Mouhib, A. Delcorte, P. Bertrand, R. Moellers, E. Niehuis, L. Houssiau, "*Comparison of fullerene and large argon clusters for the molecular depth profiling of amino acid multilayers*", Analytical and Bioanalytical Chemistry, 406, 201, (2014).
- [18] N. Wehbe, T. Tabarrant, J. Brison, T. Mouhib, A. Delcorte, P. Bertrand, R. Moellers, E. Niehuis, L. Houssiau, "*TOF-SIMS depth profiling of multilayer amino-acid films using large Argon*

- cluster Ar n +, C 60 + and Cs + sputtering ions: A comparative study", Surface and Interface Analysis, (2012).*
- [19] R. Möllers, N. Tuccitto, V. Torrisi, E. Niehuis, A. Licciardello, "*Chemical effects in C60 irradiation of polymers*", Applied Surface Science, 252, 6509, (2006).
  - [20] L. Houssiau, N. Mine, "*Molecular depth profiling of polymers with very low energy reactive ions*", Surface and Interface Analysis, Volume 42, 1402, (2010).
  - [21] N. Nieuwjaer, C. Poleunis, A. Delcorte, P. Bertrand, "*Depth profiling of polymer samples using Ga+ and C60+ ion beams*", Surface and Interface Analysis, 41, 6, (2009).
  - [22] R. Havelund, A. Licciardello, J. Bailey, N. Tuccitto, D. Sapuppo, I. S. Gilmore, J. S. Sharp, J. L. S. Lee, T. Mouhib, A. Delcorte, "*Improving Secondary Ion Mass Spectrometry C60n+ Sputter Depth Profiling of Challenging Polymers with Nitric Oxide Gas Dosing*", Analytical Chemistry, 85, 5064, (2013).
  - [23] T. Terlier, R. Tiron, A. Gharbi, X. Chevalier, M. Veillerot, E. Martinez, J. P. Barnes, "*Investigation of block depth distribution in PS-b-PMMA block copolymer using ultra-low-energy cesium sputtering in ToF-SIMS*", Surface and Interface Analysis, 46, 83, (2014).
  - [24] C. M. Mahoney, "*Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry: Principles and Applications*", Wiley, (2013).
  - [25] N. Mine, B. Douhard, J. Brison, L. Houssiau, "*Molecular depth-profiling of polycarbonate with low-energy Cs+ ions*", Rapid Communications in Mass Spectrometry, 21, 2680, (2007).
  - [26] L. Houssiau, B. Douhard, "*Molecular depth profiling of polymers with very low energy ions*", Applied Surface Science, Volume 255, 970, (2008).
  - [27] L. Kailas, B. Nysten, J. N. Audinot, H. N. Migeon, P. Bertrand, "*Multitechnique characterization of thin films of immiscible polymer systems: PS-b-PMMA diblock copolymers and PS-PMMA symmetric blends*", Surface and Interface Analysis, 37, 435, (2005).
  - [28] M. Nakagiri, N. Toyoda, I. Yamada, "*X-ray photoelectron spectroscopy analysis of organic materials irradiated with gas cluster ion beam*", AIP Conference Proceedings, 1321, 321, (2011).
  - [29] M. Nakagiri, N. Toyoda, I. Yamada, "*Low-damage processing of organic materials with size-controlled gas cluster ion beams*", 1288, 91, (2011).
  - [30] P. Sjövall, D. Rading, S. Ray, L. Yang, A. G. Shard, "*Sample Cooling or Rotation Improves C60 Organic Depth Profiles of Multilayered Reference Samples: Results from a VAMAS Interlaboratory Study*", The Journal of Physical Chemistry B, 114, 769, (2010).
  - [31] A. Delcorte, P. Bertrand, B. J. Garrison, "*Collision Cascade and Sputtering Process in a Polymer*", The Journal of Physical Chemistry B, 105, 9474, (2001).





---

---

## CHAPITRE IV Applications de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'électronique organique

---

---



# Applications de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'électronique organique

## Contenus

<b>IV.1. ANALYSE DE COUCHES ACTIVES DE DIODES PHOTOVOLTAÏQUES</b>	197
IV.1.1. Etude d'une hétérojonction volumique PCBM/OPD_204	197
IV.1.2. Quantification du dopage moléculaire dans une couche polymère	199
Conclusion	202
<b>IV.2. ETUDE DES STRUCTURES AUTO-ASSEMBLEES DES COPOLYMERES A BLOC PS-<i>b</i>-PMMA</b>	203
IV.2.1. Etude de la morphologie des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	203
IV.2.1.a. Etude de la configuration lamellaire des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	204
IV.2.1.b. Etude de la configuration cylindrique des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	207
IV.2.1.c. Etude de la configuration sphérique des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	211
IV.2.1.d. Modélisation géométrique des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	212
Conclusion	215
IV.2.2. Influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'organisation des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	216
IV.2.2.a. Influence de l'épaisseur sur l'organisation des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	217
IV.2.2.b. Influence de la durée de recuit sur l'organisation des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA	221
Conclusion	227
IV.2.3. Auto-organisation guidée des copolymères à bloc PS- <i>b</i> -PMMA : retrait sélectif du PMMA	228
IV.2.3.a. Méthode de retrait du PMMA par voie humide	230
IV.2.3.b. Méthode de retrait du PMMA par gravure plasma	237
Conclusion	241
<b>IV.3. CARACTERISATION DE DISPOSITIFS OLED ET DE LEURS ENCAPSULATIONS</b>	242
IV.3.1. Profil en profondeur d'un empilement inorganique/organique	242
IV.3.1.a. Profil en profondeur avec un seul canon ionique	244
IV.3.1.b. Profil en profondeur avec commutation des canons ioniques	248
Conclusion	254
IV.3.2. Etude du vieillissement d'une couche AlQ <sub>3</sub> et de son encapsulation	255
IV.3.2.a. Vieillessement de la couche émettrice AlQ <sub>3</sub>	255
IV.3.2.b. Evaluation de l'encapsulation de la couche AlQ <sub>3</sub>	258
Conclusion	265
<b>IV.4. CONCLUSION DU CHAPITRE IV</b>	266
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	269

*Dans ce chapitre, nous proposons de présenter des études réalisées sur différentes applications en cours de développement au niveau de l'électronique organique. Pour ce faire, nous nous baserons sur les acquis du chapitre 3, à savoir l'optimisation des conditions expérimentales de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques utilisés dans ces développements. L'objet de ce dernier chapitre est donc de démontrer l'intérêt de l'analyse ToF-SIMS pour résoudre différentes problématiques au cœur des préoccupations actuelles dans ce domaine d'application. Notre travail de thèse est en effet basé sur l'hypothèse que la technique a toutes les qualités nécessaires pour être une aide importante dans ce domaine et ce chapitre vise à le démontrer tout en identifiant les limites éventuelles qu'elle pourrait également montrer. A notre connaissance, c'est le travail le plus étendu qui a été mené dans ce contexte.*

*Tout d'abord, nous illustrerons les possibilités et limites de l'utilisation d'ions à clusters d'argon sur deux types de couches actives de diodes photovoltaïques. Ensuite, nous appliquerons la même démarche au cas de systèmes auto-organisés de type copolymères à bloc PS-b-PMMA. D'une part, nous étudierons la capacité de l'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur, nous décrirons les différentes configurations de blocs (en lamelles, en cylindres et en sphères), puis nous étudierons l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'organisation des copolymères à bloc PS-b-PMMA. D'autre part, nous évaluerons divers protocoles de retrait sélectif du PMMA dans des auto-organisations guidées pour les applications de ces copolymères à bloc PS-b-PMMA dans le cadre de procédés de lithographie. Enfin, nous décrirons les étapes du développement d'un protocole d'analyse pour la caractérisation d'empilements inorganique/organique – dans le but d'analyser des dispositifs de l'électronique organique – puis son application dans le contexte particulièrement crucial de l'étude du vieillissement de dispositifs et de leur protection via un processus d'encapsulation (simple ou double).*

## IV.1. Analyse de couches actives de diodes photovoltaïques

Comme décrit en II.1.1, les couches actives des diodes photovoltaïques sont principalement constituées par un mélange de deux matériaux organiques. Le premier type de mélange est constitué de deux polymères, un accepteur et un donneur d'électrons, qui formeront des domaines de phases. Le film obtenu décrit une hétérojonction volumique. Le second type de mélange est constitué d'un polymère dopé par une petite molécule. Les différents échantillons étudiés dans cette section ont été précédemment décrits dans la section II.1.1 du chapitre 2.

L'étude de ces deux systèmes a pour objectif d'identifier les possibilités et les limites de l'analyse pour des architectures de couches organiques typiques des développements actuels de l'électronique organique.

### IV.1.1. Etude d'une hétérojonction volumique PCBM/OPD 204

Dans les hétérojonctions volumiques, le mélange de type donneur/accepteur forme des phases de type donneur ou accepteur interpénétrées entre elles et de tailles variables, avec un optimum identifié pour une taille moyenne proche de 20 nm [1]. L'interpénétration très homogène des deux matériaux organiques rend impossible l'observation tridimensionnelle de telles structures par ToF-SIMS. Néanmoins, le profil en profondeur d'une hétérojonction peut être réalisé afin d'identifier la stabilité du mélange dans le film [2]. Dans le cas présent, un intérêt a été porté à un mélange PCBM/OPD\_204. Le polymère OPD\_204 est un polymère de formulation commerciale dont la structure chimique n'est pas connue. Cependant, il a été possible d'obtenir un échantillon correspondant au polymère pur et d'en obtenir ainsi les signatures caractéristiques par analyse ToF-SIMS.

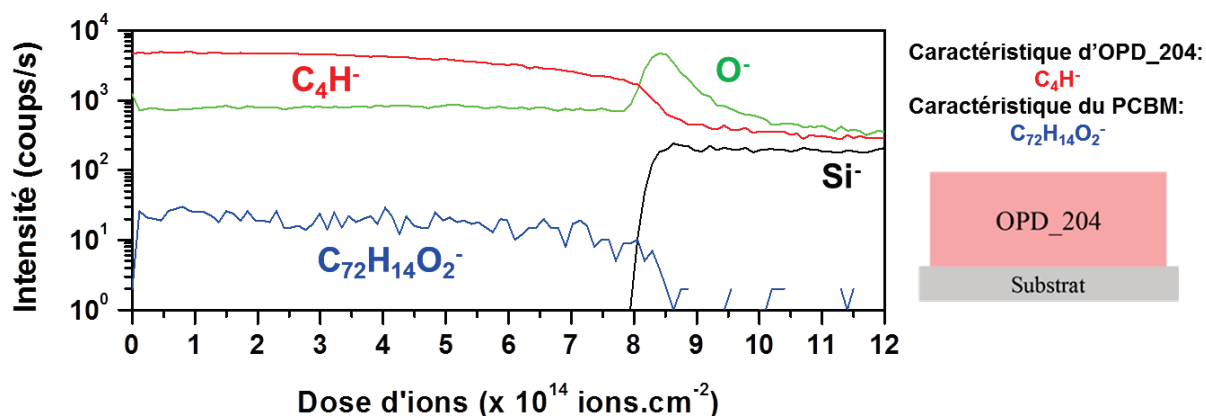


Figure IV.1. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $Ar_{1500}^+$  à 15 keV d'un film OPD\_204 pur de 376 nm d'épaisseur mesuré par un profilomètre mécanique, déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'empilement analysé (polymère seul dans ce cas-ci)

Les conditions du profil en profondeur sont proches de celles déterminées d'après de l'étude d'optimisation menée au chapitre 3 (voir III.2.2) sur P3HT. L'ensemble des données présentées dans les profils ont été extraites en mesurant l'aire des pics sélectionnée pour chaque

ion secondaire suivi. De plus, le polymère OPD\_204 est un matériau accepteur comme le P3HT. C'est pourquoi l'ion  $C_4H^-$ , également caractéristique du P3HT, a été pris comme ion spécifique au polymère OPD\_204. Le choix de l'ion  $C_4H^-$  est toutefois sujet à caution en raison de l'absence d'information précise sur la structure chimique du polymère et n'a été validé que par une analyse préliminaire du matériau (données non illustrées). Le profil en profondeur du polymère OPD\_204 pur (figure IV.1) a été réalisé en mode négatif pour nous permettre par la suite de suivre l'ion  $C_{72}H_{14}O_2^-$  spécifique du PCBM (voir section III.2.1) dans le cas du mélange PCBM/OPD\_204. Le mode positif s'est révélé moins approprié pour observer ces matériaux composés d'éléments électronégatifs tels que l'oxygène (données non illustrées). Même si le PCBM est absent du film OPD\_204 pur, la variation de l'intensité de l'ion caractéristique du PCBM a été suivie pour déterminer le niveau d'intensité seuil de cet ion dans le film OPD\_204 pur. Les ions caractéristiques du P3HT (référence de l'OPD\_204) et du PCBM déterminés par la méthode décrite dans la section II.3.2, sont respectivement,  $C_4H^-$  pour le OPD\_204 et  $C_{72}H_{14}O_2^-$  pour le PCBM (données non illustrées). Le signal de l'ion secondaire  $C_4H^-$  retenu comme ion caractéristique du polymère OPD\_204 montre un niveau supérieur au signal de l'ion  $Si^-$ , caractéristique du substrat silicium. Le signal caractéristique de l'OPD\_204 est plus élevé que le signal caractéristique du Si en raison du faible taux d'ionisation du Si en mode négatif. De plus, les matériaux organiques bénéficient d'un fort rendement de pulvérisation lors de la pulvérisation par faisceau d'ions à clusters d'argon [3].

Un mélange PCBM/OPD\_204 (de rapport 2/1) a ensuite été analysé afin d'étudier l'allure des signaux caractéristiques des deux matériaux, respectivement  $C_4H^-$  pour OPD\_204 et  $C_{72}H_{14}O_2^-$  pour PCBM (figure IV.2).

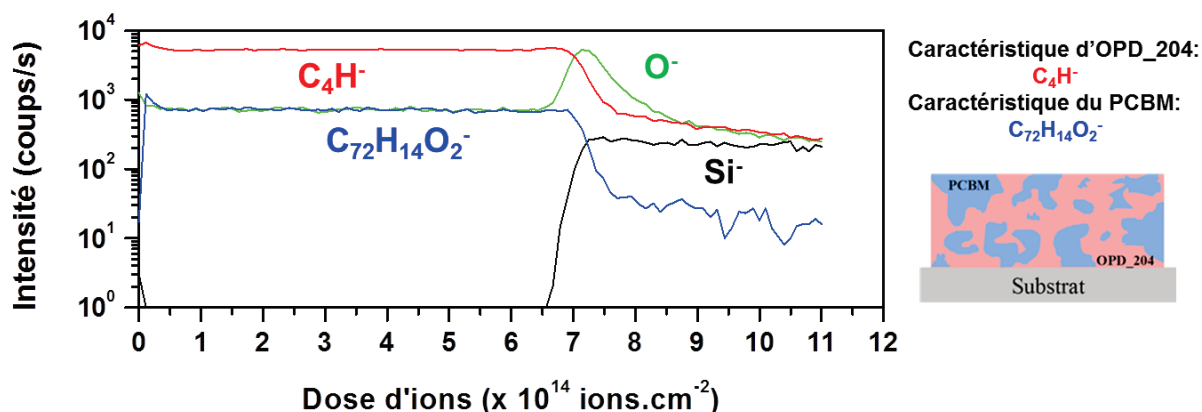


Figure IV.2. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $Ar_{1500}^+$  à 15 keV d'un film PCBM/OPD\_204 de ratio 2/1 et d'épaisseur de 373 nm (mesurée par un profilomètre mécanique), déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit une hétérojonction volumique de type « bulk »

Le profil en profondeur obtenu après incorporation du PCBM dans un mélange PCBM/OPD\_204 (de rapport 2/1) montre une distribution homogène des deux matériaux dans l'intégralité du film. Ce résultat confirme également la difficulté d'étudier la morphologie des phases telles que celles des hétérojonctions. En effet, la répartition quasi-aléatoire des domaines



mais surtout leur taille rendent compliqué l'accès à l'information structurale par profil en profondeur ToF-SIMS.

#### **IV.1.2. Quantification du dopage moléculaire dans une couche polymère**

Comme discuté en II.1.1, le dopage de matériaux est un procédé couramment utilisé en électronique pour améliorer les propriétés du matériau principal en ajoutant une faible concentration d'un autre matériau [4]. Dans le domaine de l'électronique organique, le dopage moléculaire consiste à incorporer une faible quantité de molécules organiques. Il s'agit dans ce cas-ci de la molécule F4TCNQ dans une couche de polymère PBDTTT-c avec le but d'apporter une meilleure conductivité des trous à cette couche (voir I.1.2.b).

Du point de vue analytique, cette étude du dopage d'une couche polymère a eu pour intérêt d'une part, d'étudier le profil en profondeur d'une couche dopée avec le canon ionique à clusters d'argon et d'autre part, d'évaluer si un dopage moléculaire très faible (quelques ppm) est détectable. Même si le nombre de concentrations est limité, les échantillons étudiés couvrent l'ensemble de la gamme des concentrations accessibles. D'une part, la faible concentration du dopant est limitée par la précision de la balance, soit  $14 \pm 2$  ppm et d'autre part, la forte concentration élevée a été limitée par la formation d'agrégats dans le cas de concentrations supérieures à 0,23%.

Dans un premier temps, une couche du polymère PBDTTT-c pur a été analysée afin de déterminer les signatures caractéristiques du matériau par ToF-SIMS et d'en contrôler l'homogénéité. Le profil en profondeur ToF-SIMS a été réalisé en mode négatif car le polymère PBDTTT-c est composé d'éléments électronégatifs tels que l'oxygène et le soufre (données préliminaires non illustrées). Les ions caractéristiques du PBDTTT-c et du F4TCNQ déterminés par la méthode décrite dans la section II.3.2, sont respectivement,  $S^-$  pour le PBDTTT-c et  $C_{12}F_4N_4^-$  pour le F4TCNQ. L'ensemble des données présentées dans les profils ont été extraites en mesurant l'aire des pics sélectionnée pour chaque ion secondaire suivi.

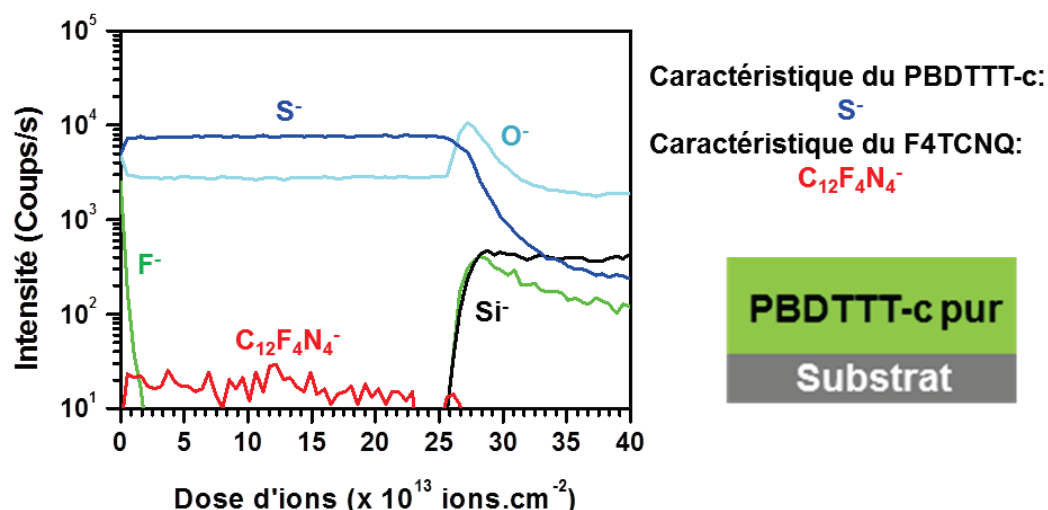


Figure IV.3. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $Ar_{1500}^+$  à 15 keV d'un film de PBDTTT-c pur et d'épaisseur de 213 nm (mesurée par un profilomètre mécanique), déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'empilement analysé (polymère seul dans ce cas-ci)

La figure IV.3 présente le profil en profondeur réalisé sur une couche de PBDTTT-c pur. Le polymère étant principalement composé de ramifications  $C_xH_yO$  et de cycles  $C_xH_yS_z$  ( $x$ ,  $y$  et  $z$  étant des nombres entiers), l'ion  $S^-$  a été choisi comme signal caractéristique du polymère PBDTTT-c. Aucune interférence n'a été constatée entre  $S^-$  ( $m/z = 31,9725$ ) et  $O_2^-$  ( $m/z = 31,9889$ ) grâce à une résolution en masse mesurée de  $m/\Delta m \approx 4000$  alors que la résolution en masse requise pour séparer ces deux ions est  $m/\Delta m \approx 2000$ . De plus, l'ion  $S^-$  n'est pas un constituant de la molécule F4TCNQ (par ailleurs, aucune contamination soufrée n'a été détectée lors de l'analyse de cette molécule), alors que l'ion  $C_{12}F_4N_4^-$  correspond à la structure chimique de molécule F4TCNQ.

De plus, un suivi de l'intensité de l'ion secondaire  $C_{12}F_4N_4^-$  spécifique de la molécule F4TCNQ, a été réalisé et a permis d'établir le niveau de bruit de ce signal. Les profils d'intensité des ions secondaires  $F^-$  et  $O^-$  montrent la zone du profil perturbée par la surface (contamination d'extrême surface). Le signal de l'ion secondaire  $O^-$  permet également de repérer spécifiquement l'interface avec le substrat. L'intensité du signal de l'ion secondaire  $F^-$  dans le substrat silicium s'explique par le taux élevé d'ionisation des éléments électronégatifs par rapport à celui des ions  $Si^-$ .

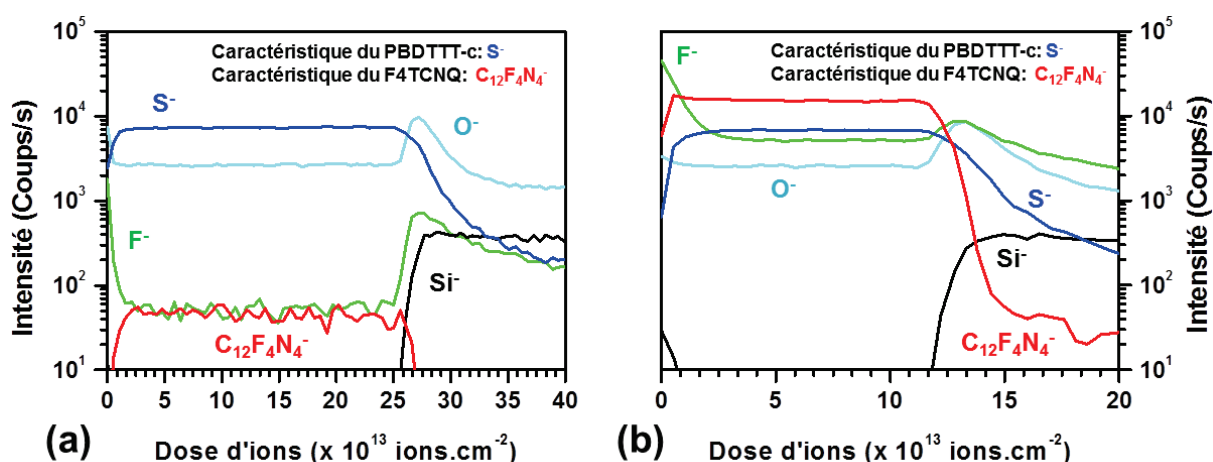


Figure IV.4. Profil en profondeur obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^{+}$  à 15 keV d'un film de PBDTTT-c:F4TCNQ, respectivement dopé à 0,0014% (a) (épaisseur de 190 nm mesurée par un profilomètre mécanique) et 0,23% (b) (épaisseur de 103 nm mesurée par un profilomètre mécanique)

La figure IV.4 illustre le profil en profondeur de deux taux de dopage de F4TCNQ dans une couche de PBDTTT-c, respectivement d'épaisseur égale à 190 nm pour l'échantillon dopé à 0,0014% et d'épaisseur égale à 103 nm pour l'échantillon dopé à 0,23 %. Le premier profil en profondeur a été obtenu pour un taux de dopage estimé à 14 ppm avec une erreur relative de 0,2 mg par pesée, soit 13 % de la valeur du taux de dopage et est représenté en figure IV.4.a. Comme précédemment, il a été possible de distinguer les zones spécifiques à la surface et à l'interface via les profils des ions secondaires  $\text{F}^{-}$  et  $\text{O}^{-}$ . L'intensité du signal de l'ion secondaire  $\text{F}^{-}$  dans le substrat silicium s'explique à nouveau par le taux élevé d'ionisation des éléments électronégatifs par rapport à celui des ions  $\text{Si}^{-}$ . L'intensité de l'ion  $\text{C}_{12}\text{F}_4\text{N}_4^{-}$  montre une augmentation de deux ordres de grandeur de l'intensité par rapport au profil du signal de  $\text{C}_{12}\text{F}_4\text{N}_4^{-}$  dans la couche de PBDTTT-c pur. L'homogénéité du signal moléculaire montre une distribution égale du dopage dans l'ensemble du film. Le profil en profondeur décrit en figure IV.4.b a été obtenu pour une couche dopée à environ 0,23%. Bien que la limite de solubilité du dopant dans le matériau ait été atteinte, l'allure du signal de  $\text{C}_{12}\text{F}_4\text{N}_4^{-}$  montre à nouveau une homogénéité de la distribution du dopage. Le signal intense de l'ion moléculaire semble également confirmer la faible fragmentation induite par la pulvérisation.

## **Conclusion**

Au cours de l'étude de deux types de couches actives utilisées en électronique organique, il a été possible de confronter l'analyse ToF-SIMS à deux cas complexes (en termes de structure ou de concentration).

L'analyse d'une hétérojonction volumique a démontré la capacité de l'analyse en profil en profondeur avec un canon ionique à cluster d'argon de conserver une signature spécifique du polymère PCBM tout au long du profil. L'analyse n'a en revanche pas permis d'accéder à la morphologie des domaines de taille a priori très réduite. Une distribution homogène en profondeur des deux polymères a alors été observée.

L'analyse d'un dopant moléculaire a permis d'identifier la très bonne sensibilité de la détection puisqu'il a été possible d'obtenir un profil en profondeur d'une couche de polymère de PBDTTT-c dopée avec une concentration de  $14 \pm 2$  ppm de F4TCNQ. L'information chimique obtenue a montré une quasi-préservation de l'information moléculaire.

La capacité à conserver les signatures moléculaires des mélanges organiques nous permet ainsi d'aborder dans de bonnes conditions l'étude d'un système modèle constitué de phases organisées en structures tel que celui des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA avec des domaines a priori de taille équivalente mais structuré en plan de blocs. C'est l'objet de l'étude suivante.

## IV.2. Etude des structures auto-assemblées des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA

Comme discuté en II.1.3, les copolymères à bloc PS-*b*-PMMA apparaissent comme un exemple très intéressant de structuration de deux polymères. La capacité à rendre compte sans artefact de ces structures par l'analyse en profil en profondeur ToF-SIMS avec un canon ionique à clusters d'argon est au cœur de cette section et pour ce faire, différentes démarches ont été appliquées.

Premièrement, différentes morphologies de blocs PMMA dans une matrice PS seront observées. Outre l'objectif de caractériser ces structures sans artefact, l'étude cherchera à évaluer si les profils en profondeur permettront de les caractériser au plus proche des dimensions et formes des objets constitutifs.

Deuxièmement, l'exploration des conditions de l'auto-organisation de copolymères à bloc organisés en cylindres horizontaux, sera entreprise. Deux conditions d'élaboration seront comparées en faisant varier l'épaisseur du film déposée et le temps de recuit.

Enfin, l'apport de la technique pour le développement de protocoles menant au retrait de la phase PMMA (en vue de l'application de l'auto-assemblage en lithographie) sera étudié.

### IV.2.1. Etude de la morphologie des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA

Les copolymères à bloc PS-*b*-PMMA ont la particularité de s'organiser en différents types de bloc dont les caractéristiques sont connues. En effet, le rapport PS/PMMA conditionne le type d'objets créés après le recuit du film organique [5]. Ce système semble ainsi idéal pour étudier la capacité de l'analyse par profil en profondeur avec un canon ionique à cluster d'argon d'indiquer sans artefact la morphologie des blocs et d'étudier l'influence des différents taux de pulvérisation du PS et du PMMA inhérents à l'analyse ToF-SIMS. En complément, une simulation géométrique des couches, dont le principe a été décrit en III.3, sera réalisée afin d'améliorer la compréhension des profils en profondeur.

Les conditions d'analyse pour les copolymères à bloc de type PS-*b*-PMMA ont été déterminées via l'étude de l'optimisation des paramètres expérimentaux dans la section III.2.3. L'ensemble des données présentées dans les profils ont été extraites en mesurant l'aire des pics sélectionnée pour chaque ion secondaire suivi. Les résultats ont notamment mis en évidence que la pulvérisation dans les conditions  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV est la plus adaptée pour les systèmes multi-phases du type copolymères PS-*b*-PMMA. En comparaison de l'étude réalisée en IV, les matériaux PS et PMMA ont montré de meilleurs profils en profondeur (voir III.2). Les ions caractéristiques du PS et du PMMA déterminés par la méthode décrite dans la section II.3.2, sont respectivement,  $\text{C}_4\text{H}^-$  et  $\text{C}_7\text{H}_7^-$  pour le PS et  $\text{CH}_3\text{O}^-$  et  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2^-$  pour le PMMA.

### IV.2.1.a. Etude de la configuration lamellaire des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA

Parmi les différents types de structures des copolymères à bloc, la configuration lamellaire est le modèle parfait d'un empilement multicouche organique. Le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à (50/50) doit théoriquement former des alternances de couches minces de PMMA et de PS [5].

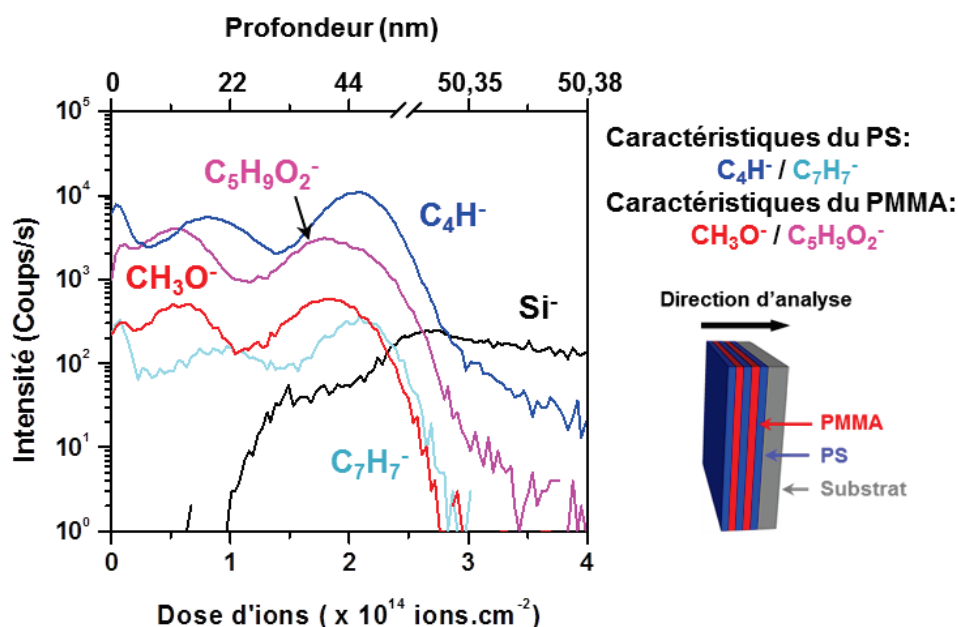


Figure IV.5. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $Ar_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA de rapport PS/PMMA égal à 50/50 (échantillon *Lam\_1*), déposé sur un substrat de silicium. Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'organisation idéale d'un film lamellaire

Le profil en profondeur obtenu sur l'échantillon *Lam\_1*, illustré en figure IV.5, indique une succession de deux périodes de PS/PMMA et la présence en surface d'une couche de PS partielle. Ce profil en profondeur, réalisé sur un film organisé en lamelles, montre une inhomogénéité des signaux PS et PMMA. L'analyse ToF-SIMS ne permet toutefois pas de comprendre l'origine de ce recouvrement des zones PS et PMMA. Après avoir établi l'échelle en profondeur (voir II.3.2), l'épaisseur de chacune des lamelles a été déterminée en calculant la vitesse de pulvérisation de l'échantillon (tableau IV.1).

Tableau IV.1. Mesures de l'épaisseur des lamelles PS et PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA de rapport PS/PMMA égal à 50/50 (échantillon *Lam\_1*), déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230°C), telles que déterminées à partir du profil en profondeur de la Figure IV.5

Position	Lam_1 PS	Lam_1 PMMA	Lam_2 PS	Lam_2 PMMA	Lam_3 PS
Epaisseur (nm)	~4	~16	~14	~17	~19

Une distorsion du profil en profondeur est visible et elle apparaît également dans les mesures d'épaisseur du tableau IV.1. La répétition des périodes semble néanmoins homogène même si les valeurs obtenues varient quelque peu en fonction de la profondeur.



Pour approfondir notre compréhension, des observations de la surface de l'échantillon ont été effectuées successivement avec une caméra CCD (image optique), en imagerie ionique ToF-SIMS et par AFM.

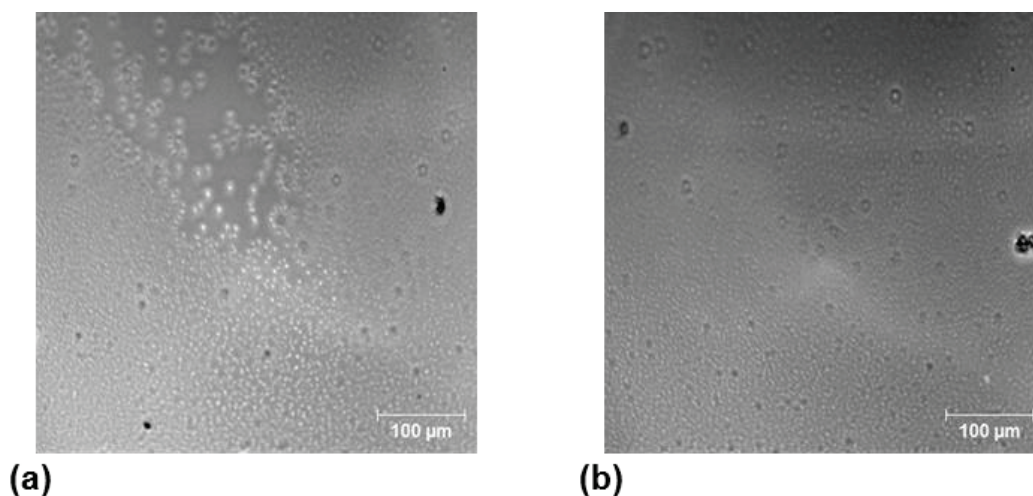


Figure IV.6. Photographies obtenues avec une caméra CCD, respectivement sur une zone hétérogène (a) et sur une zone présentant des aspérités (b), en surface du film PS-*b*-PMMA de rapport PS/PMMA égal à 50/50 (échantillon *Lam\_1*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C

Les images prises avec la caméra CCD indiquent que la surface du film n'était pas homogène (figure IV.6.a) et présentait une forte densité d'aspérités (figure IV.6.b). Il semblerait donc que des irrégularités soient présentes dans la lamelle supérieure.

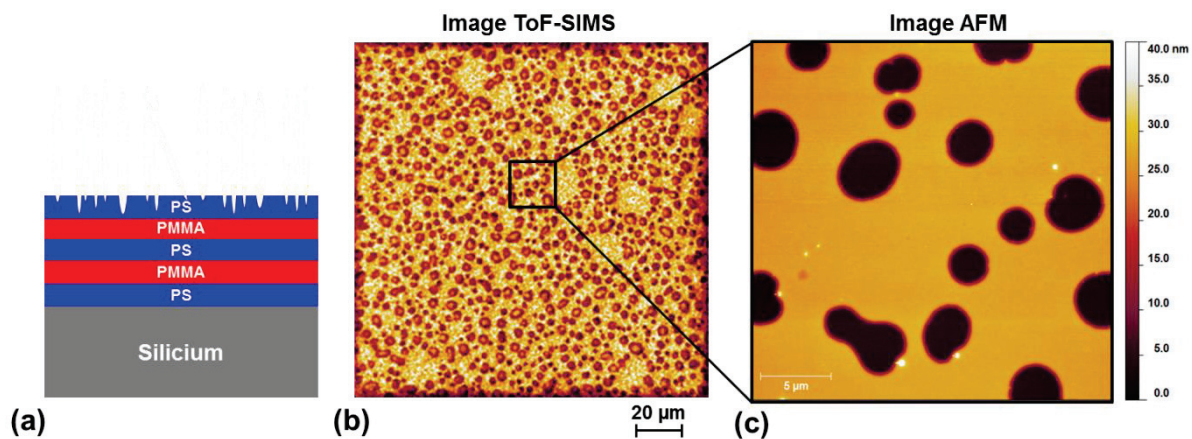


Figure IV.7. (a) schéma représentant l'origine des aspérités observées respectivement (b) en imagerie ToF-SIMS du signal total des ions et (c) par AFM en surface du film PS-*b*-PMMA de rapport PS/PMMA égal à 50/50 (échantillon *Lam\_1*), déposé sur un substrat de silicium. Conditions de recuit : 5 min et 230°C

L'image ToF-SIMS obtenue à partir de la répartition de l'intensité totale des ions (figure IV.7.b) a mis en évidence que la surface sondée est uniquement constituée de molécules  $C_xH_y$  (PS) et que l'effet est donc principalement topographique. De plus, cette topographie des domaines, telle qu'analysée par AFM (figure IV.7.c), correspond à une rugosité moyenne proche de la profondeur de l'épaisseur d'une lamelle complète de PS (soit environ 15 nm).



En résumé, le profil en profondeur réalisé sur un film organisé en lamelles a montré un profil inhomogène. Bien que la structure multicouche soit visible, des défauts identifiés dans la partie supérieure du film ont induit une distorsion du profil en profondeur. Étant donné que le film copolymère à bloc PS-*b*-PMMA forme une séparation de micro-phases [5] et en considérant que l'énergie de surface du PS est inférieure à celle du PMMA, la couche supérieure est occupée par du polystyrène [6]. La minimisation de l'énergie de surface forme alors des aspérités dans le film PS-*b*-PMMA configuré en lamelles [6, 7].

Suite à l'analyse de la configuration lamellaire, deux types de structure à bloc ont été étudiés. Il s'agit de films PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 et à 82/18, qui ont donc une proportion importante de PS. Ces rapports mènent respectivement à des cylindres ou à des sphères de PMMA, une fois le film recuit (voir II.1.2).

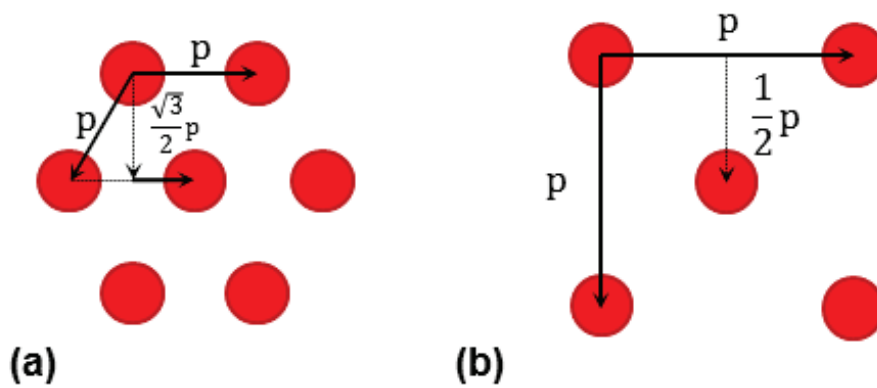


Figure IV.8. Schémas des mailles (a) hexagonale centrée et (b) cubique centrée correspondant à l'organisation idéale des films PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à respectivement 70/30 et 82/12

Idéalement, ces deux types d'organisations s'auto-structurent en maille hexagonale centrée pour l'organisation cylindrique et en maille cubique centrée pour la structure sphérique, comme représenté respectivement en figure IV.8.a et IV.8.b [8]. D'après les organisations schématisées en figure IV.8, il est possible de déterminer les distances entre les différents plans de blocs de PMMA. Ainsi, dans le cas de l'organisation cylindrique, la distance entre deux plans est équivalente à :

$$\frac{\sqrt{3}}{2}p \quad (\text{Eq. IV.1})$$

lorsque la période est  $p$ .

De même, dans le cas de l'organisation sphérique, cette distance est égale à :

$$\frac{1}{2}p \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Au préalable, des observations de la surface ont été réalisées par SEM afin de confirmer l'organisation des échantillons dénommés *Cyl\_11* et *Sph\_1*. Les échantillons ont subi une attaque avec une solution d'acide acétique afin de retirer le PMMA et ainsi favoriser le contraste de l'image SEM (voir II.1.3).

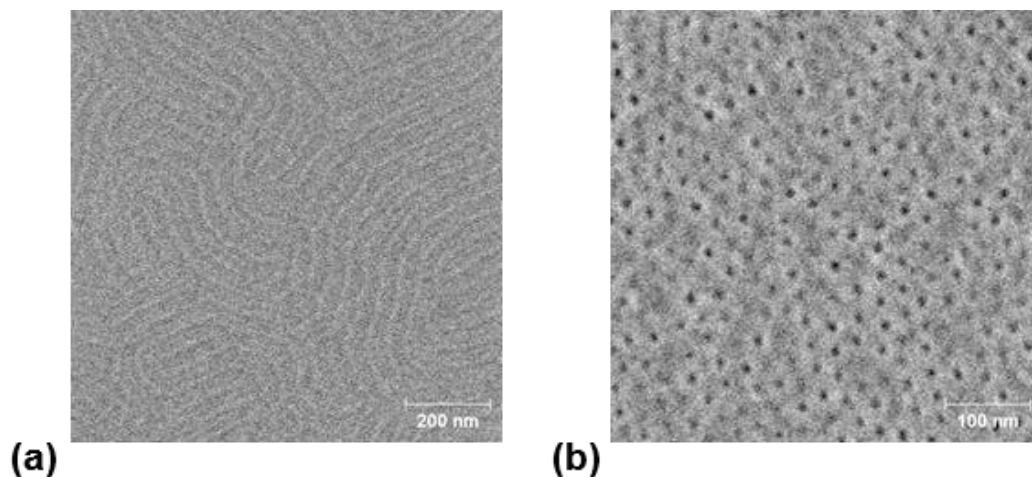


Figure IV.9. Images SEM obtenues après exposition à une solution d'acide acétique d'un film (a) cylindrique et (b) sphérique correspondant à des films PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à respectivement 70/30 et 82/12. Conditions de recuit : 10 min et 230°C

Comme le montre la figure IV.9, les organisations des échantillons *Cyl\_11* et *Sph\_1* sont bien respectivement des organisations cylindrique et sphérique. Ces films ont ensuite été analysés par ToF-SIMS.

#### IV.2.1.b. Etude de la configuration cylindrique des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA

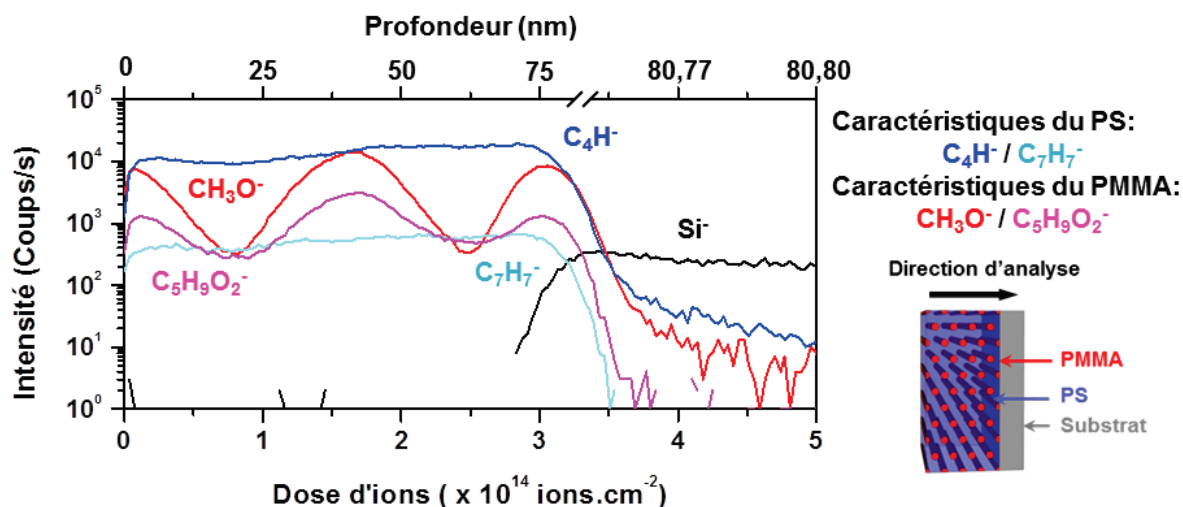


Figure IV.10. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_11*). Conditions de recuit : 10 min et 230°C. Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'organisation idéale d'un film cylindrique

Le profil en profondeur obtenu sur l'échantillon *Cyl\_11* décrit 2,3 oscillations pour les signaux caractéristiques du PMMA, soit environ 1,3 périodes (correspondant aux nombres de répétition des oscillations). Sachant que l'épaisseur de la couche a été évaluée à 80 nm par mesure ellipsométrique et que la période est estimée à 38 nm (d'après l'imagerie SEM, voir figure III.9), le nombre de périodes peut donc être estimé à  $\sim 1,2$ . Parallèlement, la mesure effectuée dans le profil de la distance entre les deux oscillations complètes a donné une valeur

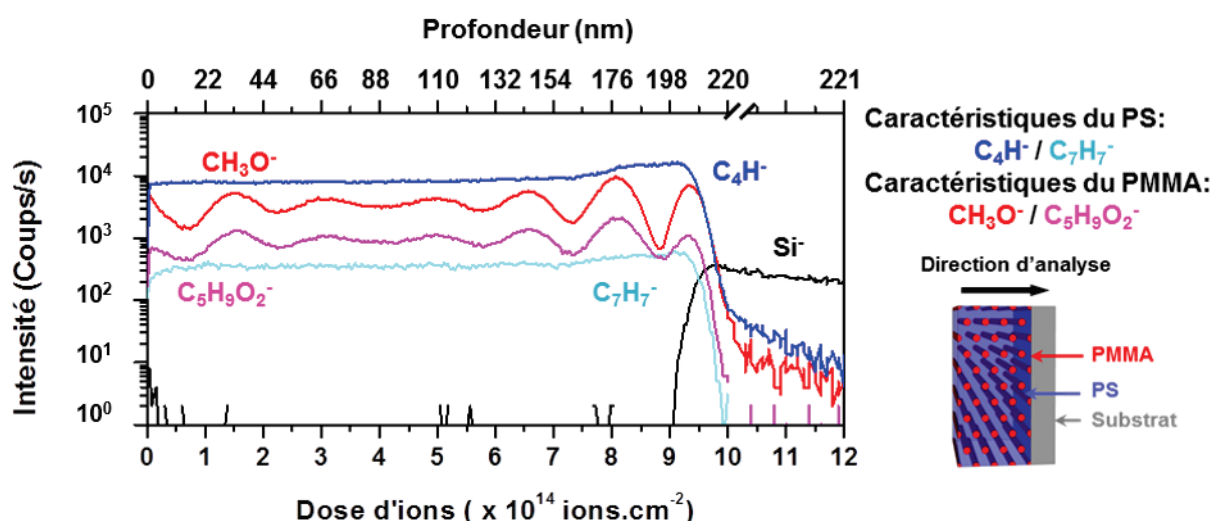
expérimentale d'environ  $\sim 33$  nm (sur la base d'une épaisseur de film de 80 nm) soit une période de  $\sim 38$  nm d'après l'équation IV.1 correspondant à un réseau hexagonal centré. Le profil du PMMA semble donc en adéquation avec l'estimation théorique de la période d'une structure hexagonale centrée. Néanmoins, le profil en profondeur montre un effet de l'analyse sur les épaisseurs des oscillations comme l'indique le tableau IV.2. Il n'y a par contre aucune oscillation pour les ions caractéristiques du PS. Ce comportement peut s'expliquer par la contribution significative du PS (environ 70 %) dans l'ensemble du film.

**Tableau IV.2 Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 80 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_11*). Conditions de recuit : 10 min et 230°C**

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2
Position du centre	$\sim 42$	$\sim 75$
Epaisseur (nm)	$\sim 15$	$\sim 11$

La diminution de l'épaisseur des plans de cylindres pour le plan près de l'interface pourrait être expliquée par la forte diminution du taux de pulvérisation au niveau du silicium (le taux de pulvérisation étant considéré constant dans tout le film organique, une erreur d'estimation sur l'épaisseur serait alors observée). Cette hypothèse sera discutée dans la suite de cette étude.

D'autres organisations cylindriques ont été testées. Un second échantillon a été dénommé *Cyl\_121* et la seule différence avec l'échantillon *Cyl\_11* est son épaisseur (220 nm).



**Figure IV.11. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 220 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_121*). Conditions de recuit : 10 min et 230°C. Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'organisation idéale d'un film cylindrique**

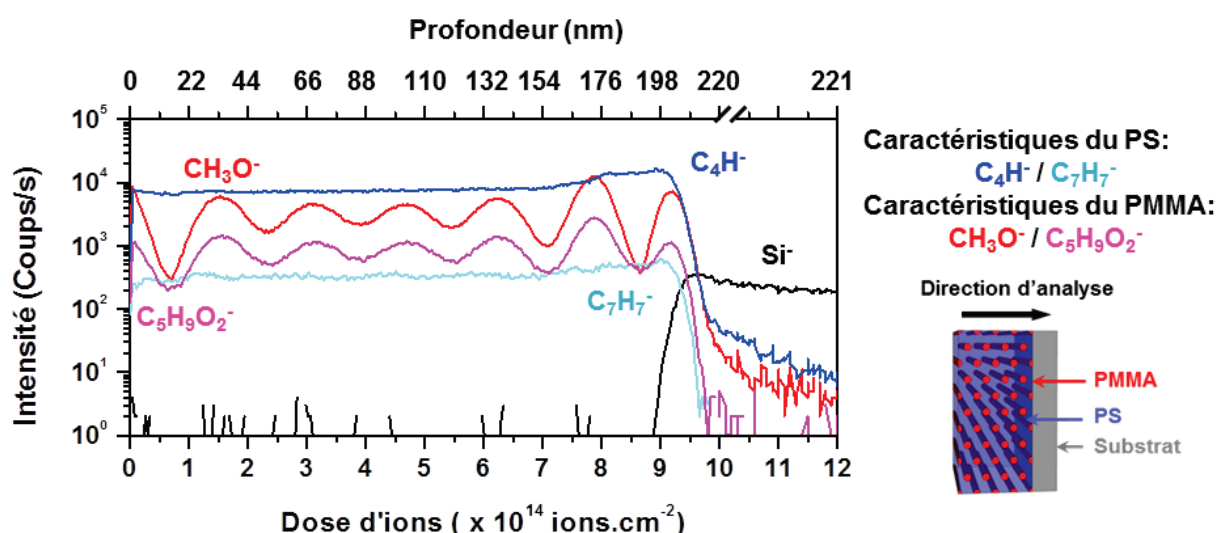
Le profil en profondeur, illustré en figure IV.11, montre également des oscillations pour les ions caractéristiques du PMMA et l'absence de variations significatives pour les ions spécifiques au PS. L'épaississement du film organique ne semble donc pas avoir changé le type d'organisation.

**Tableau IV.3. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 220 nm), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_121*). Conditions de recuit : 10 min et 230°C**

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3	Plan_4	Plan_5	Plan_6
Position du centre	~35	~72	~117	~152	~188	~217
Épaisseur (nm)	~16	~19	~19	~16	~15	~11

Après avoir établi l'échelle en profondeur (voir II.3.2), il a été possible de mesurer les distances inter-plans et l'épaisseur des plans de cylindres (tableau IV.3). La distance moyenne, estimée à ~37 nm (pour une distance de ~182 nm pour 5 oscillations), traduit une période de ~42 nm (d'après l'équation IV.1) soit une variation de 4 nm par rapport à la période attendue de ~38 nm (voir ci-dessus). De plus, la multiplication des périodes due à l'accroissement de l'épaisseur a permis d'obtenir une épaisseur moyenne des plans estimée à ~16 nm soit une valeur proche de la valeur attendue de 15 nm. Il apparaît néanmoins que les oscillations sont mieux définies aux interfaces air/organique et organique/substrat que dans le centre du film.

Pour confirmer cette observation, un échantillon de même épaisseur mais soumis à un temps de recuit plus long (30 min au lieu de 10 min) a été analysé. Il a été dénommé échantillon *Cyl\_122*.



**Figure IV.12. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $Ar_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 220 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_122*). Conditions de recuit : 30 min et 230°C. Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'organisation idéale d'un film cylindrique**

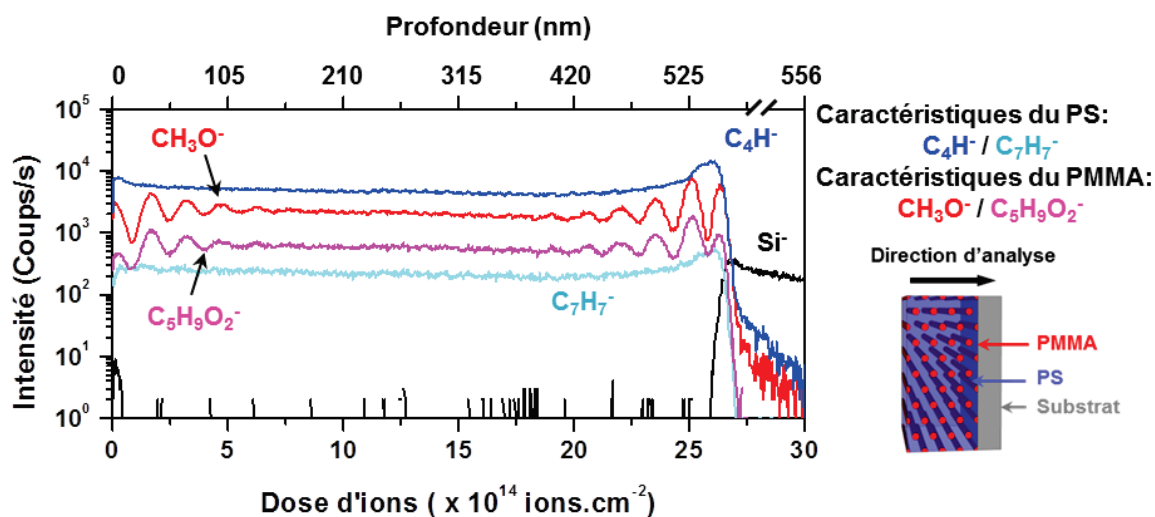
Le profil en profondeur (figure IV.12) montre une similitude significative avec celui de l'échantillon recuit seulement 10 min. A noter toutefois que les oscillations du PMMA apparaissent plus amples pour un temps de recuit de 30 min (tableau IV.4).

**Tableau IV.4.** Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 220 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_122*). Conditions de recuit : 10 min et 230°C

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3	Plan_4	Plan_5	Plan_6
Position du centre	~37	~75	~112	~148	~187	~218
Epaisseur (nm)	~17	~17	~17	~17	~13	~11

A l'aide du tableau IV.4, il a été possible de calculer la distance moyenne entre les plans de cylindres, soit ~36 nm et d'en déduire à partir de l'équation IV.1, la période de ~42 nm, soit une valeur quasiment égale à celle obtenue pour le temps de recuit plus court. L'augmentation du temps de recuit a, par ailleurs, peu modifié les épaisseurs des plans de cylindres qui, en moyenne, sont de ~16 nm.

Malgré l'augmentation du budget thermique (temps de recuit plus long), il est à noter qu'une disparité d'amplitude persiste entre les oscillations proches des interfaces et celles au centre du film. Afin d'approfondir notre compréhension, un échantillon dénommé *Cyl\_13* avec une épaisseur de 550 nm et un recuit pendant 10 min a été analysé.



**Figure IV.13.** Profil en profondeur obtenu avec la pulvérisation  $Ar_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA de ratio 70/30, recuit durant 10 min à 230°C et d'épaisseur 550 nm (mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_13*). Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'organisation idéale d'un film cylindrique

Les résultats illustrés en figure IV.13 confirment un effet de l'épaisseur sur l'organisation du film. Les oscillations reflétant les plans de cylindres sont dans ce cas-ci nettement mieux définies aux deux interfaces qu'au centre de la couche organique. De plus, ce résultat similaire

aux analyses précédentes confirme la nécessité de prendre en compte les critères d'épaisseur et de temps de recuit pour caractériser l'auto-organisation d'un film cylindrique.

Le principe d'auto-organisation des copolymères à blocs est conditionné par les interactions thermodynamiques [5]. La nature chimique du système provoque une répulsion entre les deux espèces à l'origine de la micro-séparation de phase. En changeant l'épaisseur ou la durée de recuit, les conditions d'équilibre thermodynamique sont modifiées et entraînent une modification de la micro-séparation de phase des blocs PS et PMMA dans le film copolymère. Le recuit étant effectué par conduction thermique, la structuration des blocs se produit à l'interface PS-*b*-PMMA/air et à l'interface silicium/ PS-*b*-PMMA. Lorsque l'épaisseur est fine, comme pour l'échantillon *Cyl\_11*, la formation des blocs est complète. En augmentant l'épaisseur du film, nous avons pu constater que les oscillations au centre du film organique ont moins d'amplitude que celles aux interfaces. Cette différence semble essentiellement due au gradient de température qui entraîne une progression graduelle de l'organisation dans l'épaisseur de la couche organique. Dans la section IV.2.2, une étude aura pour objet d'observer l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'organisation des blocs cylindriques dans un film PS-*b*-PMMA.

#### IV.2.1.c. Etude de la configuration sphérique des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA

Pour compléter notre étude sur les morphologies, un film organisé en sphères a ensuite été étudié dans des conditions identiques aux analyses précédentes. L'échantillon *Sph\_1* est un film de rapport PS/PMMA égal à 82/18 dont l'épaisseur est égale à 70 nm (mesurée par ellipsométrie) et la période a été estimée à ~29 nm (mesures SEM, voir III.2.2.c).

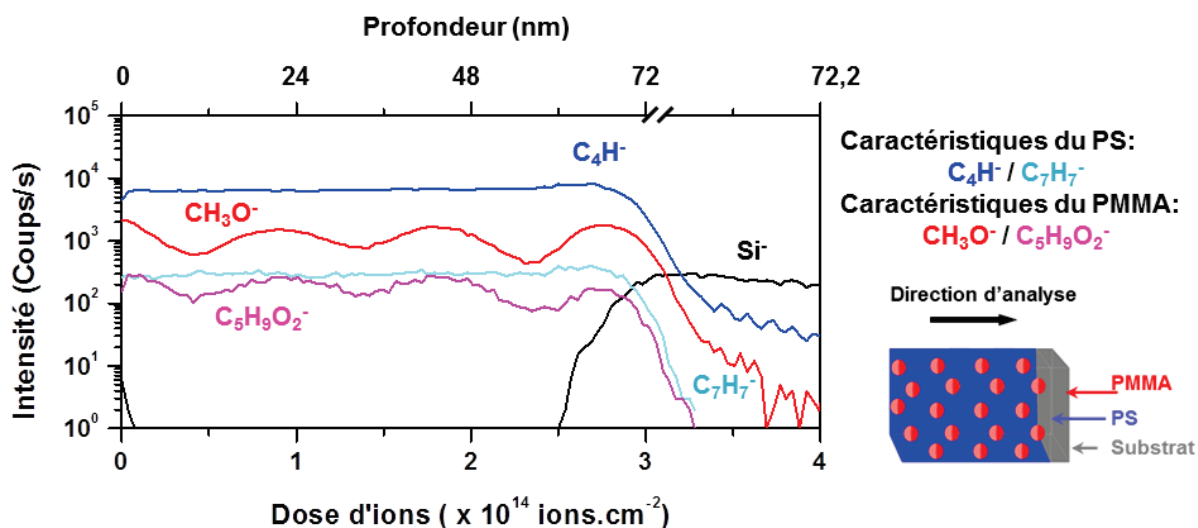


Figure IV.14. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 82/18 (épaisseur de 70 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Sph\_1*). Conditions de recuit : 10 min et 230°C. Le schéma dans le coin en bas à droite représente l'organisation idéale d'un film sphérique



Conformément aux profils précédents, la figure IV.14 montre seulement des oscillations pour les ions secondaires spécifiques du PMMA. Théoriquement, le nombre de périodes est estimé à 4,85 périodes pour une organisation cubique centrée (d'après l'équation IV.2). Or, le profil fait seulement apparaître  $\sim 3,5$  oscillations, soit environ 1,5 répétition de blocs de PMMA, avec une couche de neutralisation composée de PS-*r*-PMMA à 82/18 à l'interface avec le silicium tel que décrit dans la section II.1.2.

**Tableau IV.5. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 82/18 (épaisseur de 70 nm), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Sph\_1*). Conditions de recuit : 10 min et 230°C**

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3
Position du centre	$\sim 20$	$\sim 44$	$\sim 68$
Epaisseur (nm)	$\sim 19$	$\sim 16$	$\sim 11$

En évaluant la distance moyenne entre les plans des sphères de PMMA (tableau IV.5), soit  $\sim 24$  nm, il semble que la structuration ne corresponde pas à une organisation cubique centrée mais bien à une organisation hexagonale centrée comme représentée en figure IV.8.a. En appliquant l'équation IV.2, la période expérimentale est alors de  $\sim 28$  nm, soit une valeur proche de la période attendue estimée à 29 nm (d'après l'imagerie SEM, voir figure III.17). L'hypothèse de l'organisation hexagonale centrée est également cohérente avec le nombre de périodes observées sur le profil (le nombre attendu étant de 2,79 périodes pour une organisation hexagonale centrée) [9].

A nouveau, les épaisseurs des plans de sphères montrent une diminution au fur et à mesure du profil, en particulier près de l'interface. Ce phénomène semble dû à l'analyse ToF-SIMS et trouve probablement son origine dans la différence de taux de pulvérisation entre le PS et le PMMA (voir III.2). L'oscillation proche de l'interface correspond, ici, à une couche de PS-*r*-PMMA greffé à 82/18 (voir II.1.2) dont l'épaisseur est estimée entre  $7 \pm 3$  nm. Dans ce contexte, l'utilisation de l'outil simulation nous a paru judicieuse et cela fait l'objet de la section suivante.

#### **IV.2.1.d. Modélisation géométrique des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA**

L'utilisation d'un modèle géométrique, dont le principe et la mise en œuvre ont été présentés dans le chapitre précédent (voir III.3), a démontré un réel potentiel pour comprendre certains effets dus au profil en profondeur ToF-SIMS avec le canon ionique à clusters d'argon. Un des effets les plus notables au niveau expérimental est en effet la diminution de l'épaisseur des plans de structures de PMMA à l'approche de l'interface du silicium. En considérant la topographie induite sous l'effet du canon ionique à clusters d'argon, un film de PS-*b*-PMMA organisé en plan de cylindres d'épaisseur 220 nm, similaire à l'échantillon *Cyl\_121*, a été simulé.



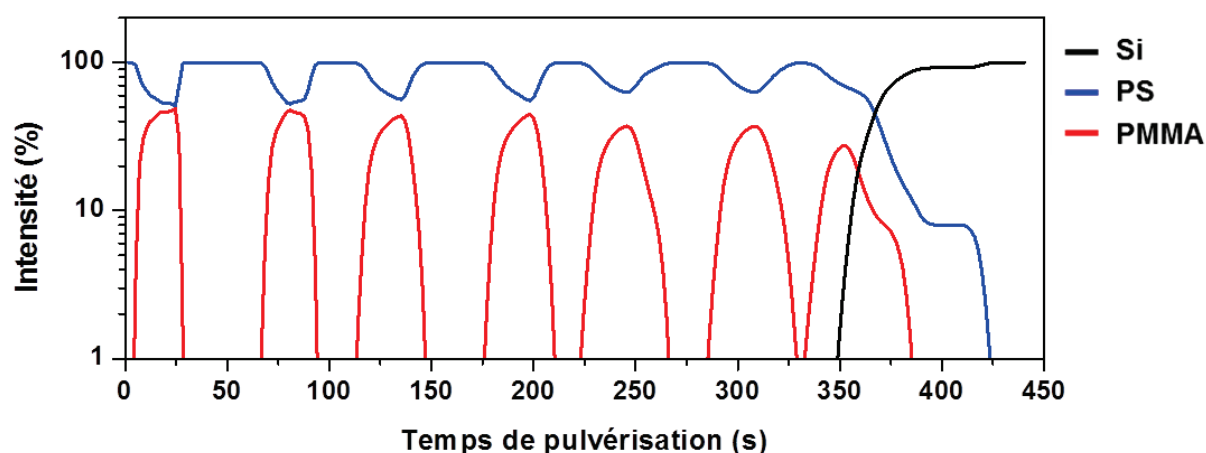


Figure IV.15. Profil en profondeur ToF-SIMS simulé par un modèle géométrique par le modèle géométrique décrit en III.3 dans les conditions de pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^{+}$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 220 nm), déposé sur un substrat de silicium (identique à l'échantillon *Cyl\_121*)

Comme pour le profil expérimental en figure IV.11 obtenu sur l'échantillon *Cyl\_121*, la figure IV.15 montre des oscillations pour le signal du PMMA. A la différence des profils en profondeur expérimentaux, le signal du PS obtenu dans la simulation montre des différences d'amplitude. L'atténuation de celle-ci au niveau expérimental est probablement due à la recombinaison des ions secondaires issus du PMMA en ions secondaires de la forme  $\text{C}_x\text{H}_y^{-}$  ( $x$  et  $y$  étant des nombres entiers) qui sont caractéristiques du PS. Théoriquement, le nombre de périodes est estimé à 6 périodes pour une organisation hexagonale centrée (d'après l'équation IV.1) et pour une épaisseur de 220 nm. De manière analogue aux profils expérimentaux obtenus sur les copolymères à bloc PS-*b*-PMMA, une diminution de l'épaisseur du plan de PMMA proche de l'interface est constatée.

Tableau IV.6. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 220 nm), déposé sur un substrat de silicium, simulé par le modèle géométrique décrit en III.3

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3	Plan_4	Plan_5	Plan_6	Plan_7
Position du	~14	~49	~80	~118	~146	~184	~210
Epaisseur (nm)	~11	~11	~12	~12	~13	~14	~10

La distance moyenne entre les plans des cylindres de PMMA (tableau IV.6) est mesurée à ~33 nm. En appliquant l'équation IV.1, il apparaît ainsi que la période mesurée sur le profil simulé a une valeur proche de la période attendue qui a été insérée dans le modèle de 38 nm. De plus, la mesure du dernier plan de cylindres indique un effet de l'interface sur le plan proche de l'interface. Ceci correspond aux observations expérimentales et au niveau du modèle simulé, s'explique par le changement du taux de pulvérisation près de l'interface avec le substrat. Celle-ci induit une distorsion du profil en profondeur, le taux de pulvérisation étant considéré constant dans tout le film organique lors de la calibration de l'échelle en profondeur.

La modélisation géométrique des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA a permis, d'une part, de renforcer la confiance dans les profils en profondeur ToF-SIMS et, d'autre part, d'expliquer l'observation particulière à l'approche de l'interface, liée à la forte diminution du taux de pulvérisation au niveau du silicium ( $0,0001 \text{ nm.s}^{-1}$  contre quelques  $\text{nm.s}^{-1}$  pour les matériaux organiques). Ce changement du taux de pulvérisation à l'interface avec le substrat peut induire une erreur dans l'étalonnage en profondeur pour le dernier plan de cylindre (le taux de pulvérisation étant considéré constant dans tout le film organique).

## **Conclusion**

L'analyse de différents types de morphologie a montré des résultats plus conformes aux structures lors du profil en profondeur de films présentant une structuration cylindrique. Bien que représentant un film multicouche idéal, le film lamellaire a montré un profil influencé par une structure de surface présentant des aspérités. Cette couche supérieure présente en effet une rugosité moyenne proche de la profondeur de l'épaisseur d'une lamelle complète et cela dégrade la résolution en profondeur du profil. L'analyse des films avec des structures à base de cylindres et de sphères a permis une bonne représentation des structures existantes mais a également mis en lumière certains artefacts. Globalement, les périodes caractéristiques des structures déterminées expérimentalement sont cohérentes avec celles des valeurs attendues. Néanmoins, les épaisseurs des plans de bloc apparaissent en diminution au fur et à mesure des profils, en particulier près de l'interface. Pour ce dernier point, la simulation grâce au modèle géométrique, a bien confirmé que la forte diminution du taux de pulvérisation au niveau du silicium ( $0,0001 \text{ nm.s}^{-1}$  contre quelques  $\text{nm.s}^{-1}$  pour les matériaux organiques) joue un rôle prépondérant. Ce changement du taux de pulvérisation à l'interface avec le substrat peut induire une erreur dans l'étalonnage en profondeur pour le dernier plan de cylindre (le taux de pulvérisation étant considéré constant dans tout le film organique). Grâce à la simulation réalisée par le modèle géométrique, il a été possible de constater que les endroits où étaient présents les blocs PMMA, montrent l'apparition du Si avant l'interface.

L'analyse de différentes épaisseurs d'un film cylindrique a mis en évidence la disparition de certaines oscillations du signal PMMA au centre du film. L'augmentation de l'épaisseur affecte le comportement de l'auto-organisation des blocs cylindriques. Cette observation sera davantage comprise grâce aux résultats de la section suivante.

Les observations réalisées sur les profils en profondeur ont été effectuées par rapport à l'allure du signal PMMA car le signal de PS varie peu en comparaison. La faible variation du PS est relative à la recombinaison des ions secondaires issus du PMMA en ions secondaires de la forme  $\text{C}_x\text{H}_y^-$  (x et y étant des nombres entiers) qui sont caractéristiques du PS.

Malgré ces artefacts, l'analyse par profil en profondeur a apporté un certain nombre d'informations intéressantes sur l'organisation des films avec une structure à base de cylindres. La modification de la durée de recuit et de l'épaisseur des films ont montré des effets sur la structuration des blocs cylindriques. L'analyse du film avec une structure à base de sphères a quant à elle révélé une inexactitude dans la représentation de l'organisation des blocs. La maille est théoriquement organisée en maille cubique centrée alors que l'analyse a démontré que l'organisation correspond à une maille hexagonale centrée comme pour les films avec une structure à base de cylindres (voir les images SEM).

Suite à cette première étude centrée sur la morphologie, il est apparu intéressant de caractériser davantage l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit afin d'approfondir la connaissance de l'auto-organisation des blocs dans les films de copolymères à bloc.

#### **IV.2.2. Influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA**

L'auto-organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA est principalement activée par le recuit du film organique [5]. Comme illustré en IV.2.1., la durée de recuit mais aussi l'épaisseur des films (qui conditionnent le nombre de périodes) peuvent influencer la structuration des blocs copolymères. Au cours de cette étude qui a impliqué différents types d'organisation, il est apparu que l'organisation cylindrique est la mieux définie parmi celles étudiées, et de ce fait, seulement des échantillons présentant une organisation en cylindres seront analysés pour évaluer plus précisément l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA. A noter toutefois que, par rapport à la partie précédente de l'étude, le fournisseur des deux polymères n'est plus le même. En effet, la série d'échantillons avec une structure à base de cylindres pour l'étude de la morphologie provenait du fournisseur Polymer source. Les échantillons avec une structure à base de cylindres pour l'étude de l'influence de l'épaisseur et de la durée du recuit ont été fournis par Arkema (voir II.1.2). Des différences au niveau des protocoles mais aussi des observations peuvent y être liées.

L'ensemble des données présentées dans les profils ont été extraites en mesurant l'aire des pics sélectionnées, pour chaque ion secondaire suivi.

Dans cette étude-ci, les profils en profondeur avec un canon ionique à cluster d'argon ont été réalisés sur des films avec une structure à base de cylindres dont l'épaisseur mesurée par ellipsométrie infrarouge a varié entre 59 et 394 nm pour une durée de recuit constante et égale à 15 min. La durée de recuit a été changée par rapport aux échantillons de la section précédente car les polymères proviennent d'un autre fournisseur et ont des masses molaires différentes ( $40 \text{ kg.mol}^{-1}$  et  $20 \text{ kg.mol}^{-1}$ , respectivement, pour PS et PMMA). Ensuite, l'importance du budget thermique sera caractérisée en variant la durée de recuit entre 0 et 120 min pour une épaisseur fixée à 235 nm (choisie car d'épaisseur moyenne et de durée de recuit dans la gamme de notre étude) afin d'observer plusieurs oscillations du signal PMMA. Sur base des variations observées en IV.2.1 sur les oscillations correspondant aux structures à base de PMMA, l'objectif sera ici d'étudier ces oscillations dans les films copolymères à bloc PS-*b*-PMMA avec une structure à base de cylindres lorsque les conditions d'auto-assemblage sont donc modifiées sur une large gamme de valeurs.

#### IV.2.2.a. Influence de l'épaisseur sur l'organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA

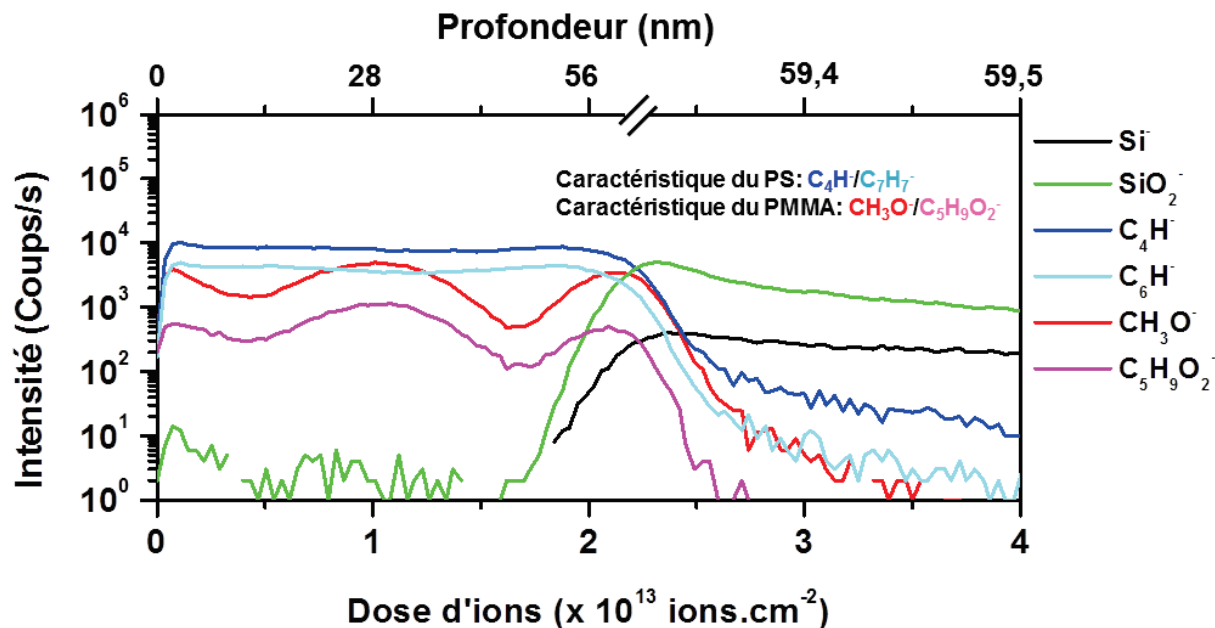


Figure IV.1631. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^{+}$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 59 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_21*). Conditions de recuit : 15 min et 230°C

Le profil en profondeur d'un film PS-*b*-PMMA avec une structure à base de cylindres et une épaisseur de 59 nm (échantillon *Cyl\_21*) (figure IV.10) est similaire à celui obtenu pour l'échantillon *Cyl\_11*. Le nombre d'oscillations coïncide avec une structuration à base de cylindres organisée en maille hexagonale centrée de période égale à ~33 nm par mesure des positions des maxima des oscillations du PMMA, pour une valeur attendue de 35 nm (valeur basée sur des observations réalisées en SEM). De même, la valeur attendue du diamètre des cylindres est égale à 15 nm (valeur basée sur des observations réalisées par SEM en section transversale), alors que la valeur déterminée expérimentalement est de ~16 nm. Ainsi, comme en IV.2.1., les caractéristiques d'un film PS-*b*-PMMA avec une structure à base de cylindres concordent avec les dimensions attendues de ce type d'auto-organisation.

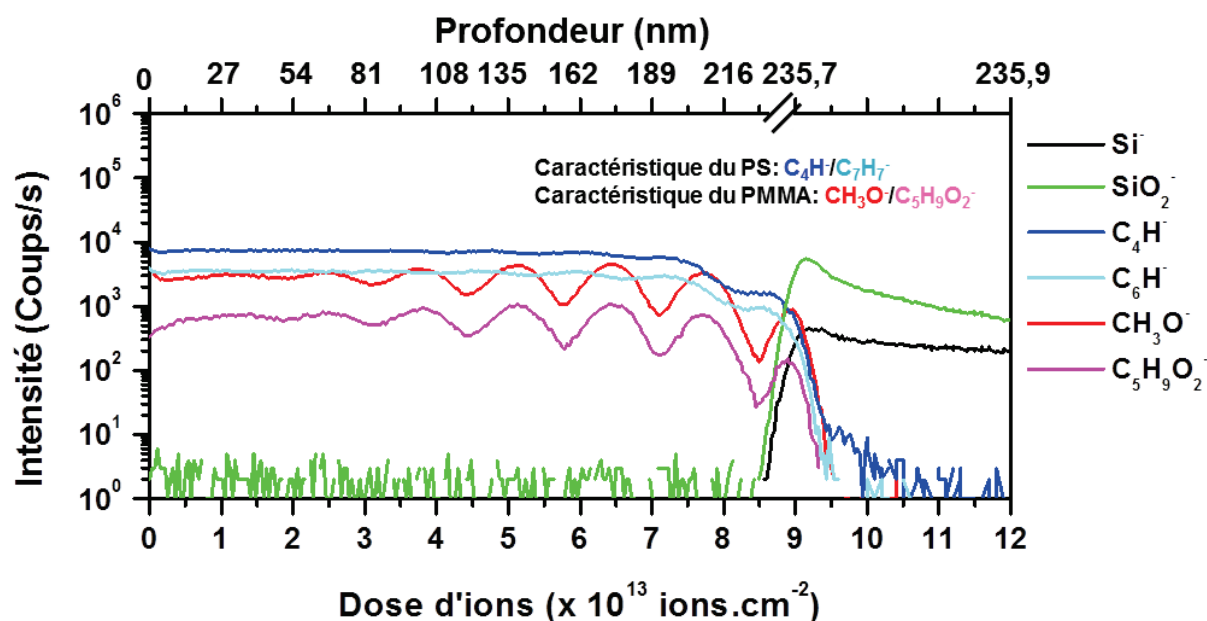


Figure IV.17. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_221*). Conditions de recuit : 15 min et 230°C

L'influence de l'épaisseur sur l'auto-organisation a été étudiée en réalisant également des analyses pour des films avec les épaisseurs de 235 nm, de 320 nm et de 394 nm. L'échantillon *Cyl\_221* d'épaisseur 235 nm (valeur mesurée par ellipsométrie) présente une nette modification des oscillations du signal du PMMA dans la profondeur comme le montre le profil en profondeur en figure IV.17. De plus, la formation des oscillations se propage à partir de l'interface du substrat vers la partie supérieure du film et non à partir des deux interfaces air/film et film/substrat à la différence du profil en profondeur en figure IV.12. En calculant le rapport entre l'épaisseur de 235 nm et la distance entre deux plans de cylindres déterminée d'après l'équation IV.1 pour une période de  $\sim 35$  nm issue des mesures SEM (diffère de l'échantillon *Cyl\_121* d'épaisseur 220 nm qui provient d'un autre fournisseur), 6,75 périodes devraient être observées sur le profil alors que les profils des ions secondaires spécifiques du PMMA ne décrivent que 6 périodes. Cette différence semble indiquer une inhomogénéité de l'auto-organisation des cylindres dans le film. De plus, l'analyse du film révèle que les structures sont de mieux en mieux définies au fur et à mesure que la distance à la surface augmente. Ici, la propagation de l'organisation des cylindres dans le film PS-*b*-PMMA est différente des observations réalisées sur la figure IV.12 pour un film PS-*b*-PMMA d'épaisseur similaire (220 nm mesurée par ellipsométrie). Ce désaccord entre les deux types d'échantillon provient d'un changement de fournisseur, Polymer Source pour l'échantillon *Cyl\_121* et Arkema pour l'échantillon *Cyl\_221*. Bien que les masses molaires des deux échantillons varient faiblement, 46 kg.mol<sup>-1</sup>/21 kg.mol<sup>-1</sup> pour *Cyl\_121* et 40 kg.mol<sup>-1</sup>/20 kg.mol<sup>-1</sup> pour *Cyl\_221*, chaque fournisseur utilise une formulation spécifique qui peut changer le comportement de l'organisation à l'interface PS-*b*-PMMA/air.

**Tableau IV.7. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_221*). Conditions de recuit : 15 min et 230°C**

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3	Plan_4	Plan_5	Plan_6	Plan_7
Position du centre	~28	~65	~98	~135	~169	~204	~234
Epaisseur (nm)	~21	~17	~17	~17	~17	~16	~10

L'évaluation des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA pour le profil en profondeur de l'échantillon *Cyl\_221* permet de caractériser la structuration des blocs dans le film (tableau IV.7). Nous avons ainsi pu constater que les oscillations 3 à 6, qui sont les mieux définies, ont des épaisseurs très proches. En moyenne sur l'ensemble des oscillations, la valeur de l'épaisseur est de ~17 nm pour une valeur attendue de 15 nm (établie d'après des observations réalisées en image par SEM). De même, la distance moyenne entre les plans est de ~34 nm, soit une valeur de période de ~40 nm. L'écart entre les valeurs attendues (estimées à 35 nm) et les valeurs expérimentales (mesurées à ~40 nm) semble principalement dû à un défaut d'organisation dans l'ensemble du film. De manière analogue, le profil en profondeur obtenu en figure IV.12 montrait un écart équivalent entre les valeurs attendues (estimées à 38 nm) et les valeurs expérimentales (mesurées à ~42 nm). De plus, la forte diminution du taux de pulvérisation au niveau du silicium (0,0001 nm.s<sup>-1</sup> contre quelques nm.s<sup>-1</sup> pour les matériaux organiques) entraîne un écrasement de l'épaisseur du plan de cylindres près de l'interface, comme l'ont démontré les simulations effectuées dans la section IV.2.1.d.

Dans le même contexte, une dernière analyse a été effectuée sur un film de 394 nm d'épaisseur nommé *Cyl\_23*.



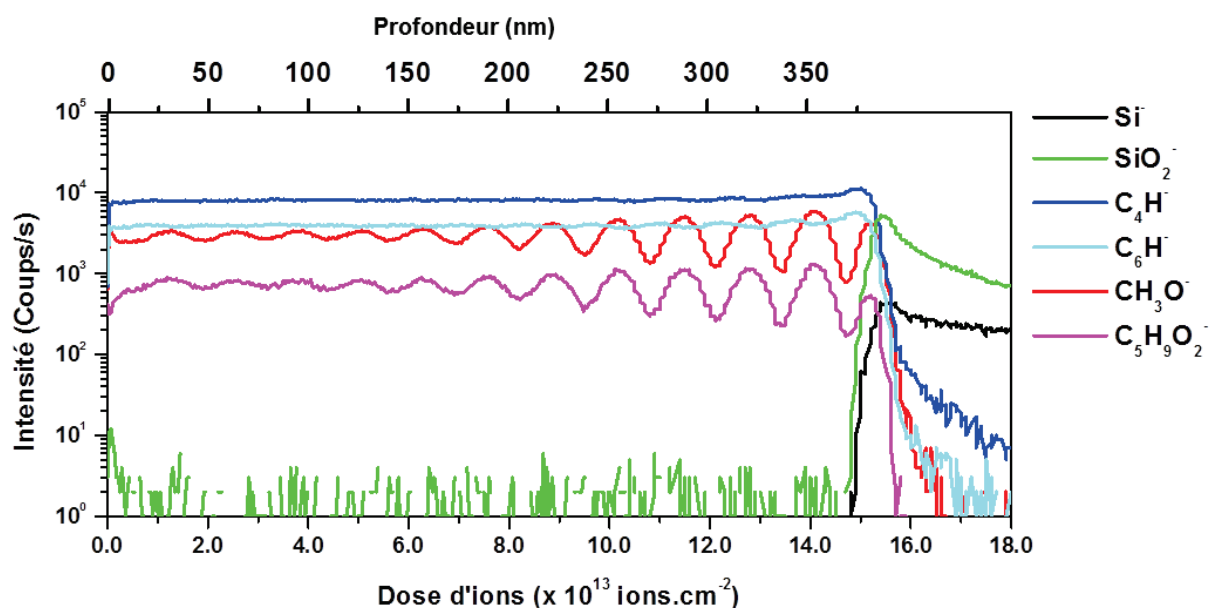


Figure IV.18. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 394 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_23*). Conditions de recuit : 15 min et 230°C

La figure IV.18 décrit un profil présentant les mêmes caractéristiques que celui de la Figure IV. 17. Les ions secondaires spécifiques du PMMA présentent toutefois 11 périodes, alors que le nombre de périodes attendu est estimé à environ 13 périodes en calculant le rapport entre l'épaisseur de 394 nm et la distance entre deux plans de cylindres déterminée d'après l'équation IV.1 pour une période de ~35 nm issue des mesures SEM).

Tableau IV.8. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 394 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_23*). Conditions de recuit : 15 min et 230°C

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3	Plan_4	Plan_5	Plan_6	Plan_7	Plan_8	Plan_9	Plan_10	Plan_11	Plan_12
Position du centre	~33	~65	~99	~130	~163	~195	~229	~263	~297	~331	~365	~393
Epaisseur (nm)	~17	~16	~16	~16	~16	~16	~16	~16	~16	~16	~16	~11

L'évaluation des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA pour le profil en profondeur de l'échantillon *Cyl\_23* permet de caractériser la structuration des blocs dans le film (tableau IV.8). La distance moyenne calculée sur les 12 oscillations est de ~33 nm avec une valeur expérimentale de la période estimée à ~38 nm. Bien que les amplitudes des oscillations du PMMA diminuent en s'éloignant de l'interface, la période expérimentale semble s'accorder à la valeur attendue de la période (estimée à ~35 nm d'après les observations réalisées par SEM). La réduction de l'écart de mesures observée pour la période entre les échantillons

*Cyl\_22* et *Cyl\_23* peut en partie s'expliquer par une meilleure estimation de l'échelle en profondeur dans le cas d'un film plus épais.

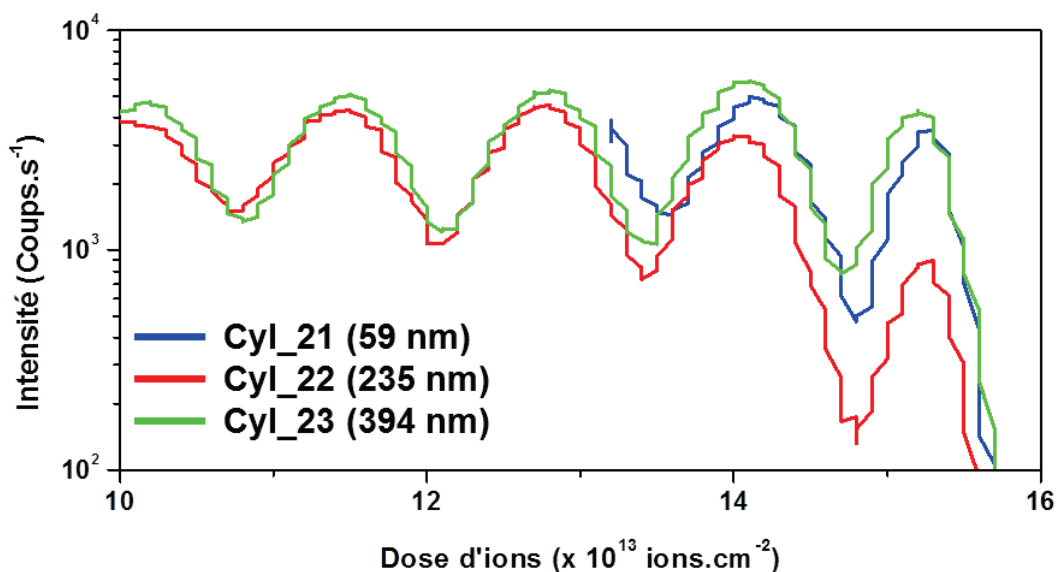


Figure IV.19. Comparaison des signaux de l'ion secondaire  $\text{CH}_3\text{O}^+$  spécifique du PMMA pour trois épaisseurs de films PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 déposé sur un substrat de silicium (échantillons *Cyl\_21*, *Cyl\_22* et *Cyl\_23*). Conditions de recuit : 15 min et 230°C

En observant le signal du PMMA pour les échantillons *Cyl\_21*, *Cyl\_22* et *Cyl\_23*, il est possible de constater que la distance entre les oscillations est similaire quelle que soit l'épaisseur du film. La seule différence notable est la chute du signal du PMMA à l'approche de l'interface pour l'échantillon *Cyl\_22*. Les raisons de cette diminution peuvent être dues à la qualité de l'échantillon (défaut présent sur le substrat, qualité du dépôt ou du mélange PS/PMMA ...).

Au cours de l'étude de l'influence du paramètre « épaisseur », différentes observations ont été notées pour les films PS-*b*-PMMA organisés en cylindres. D'une part, les profils en profondeur ont montré une réduction significative de l'épaisseur de l'oscillation près du substrat silicium, expliquée par la forte diminution du taux de pulvérisation par le canon ionique à clusters d'argon à l'approche de l'interface avec le silicium (le taux de pulvérisation étant considéré constant dans tout le film organique, une erreur d'estimation sur l'épaisseur serait alors observée). D'autre part, l'augmentation de l'épaisseur a montré que l'organisation des plans de cylindres est d'autant mieux observée dans la profondeur. En outre la partie des profils en profondeur dans laquelle les oscillations sont les plus amples est similaire pour les différentes épaisseurs analysées comme le montre la figure IV.19.

#### **IV.2.2.b. Influence de la durée de recuit sur l'organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA**

L'influence de la durée du recuit sur l'auto-organisation a ensuite été étudiée. Pour ce faire, quatre durées de recuit ont été réalisées sur un même type d'échantillon (couche de PS-

*b*-PMMA avec une structure à base de cylindres et une épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie) avant la caractérisation par profil en profondeur ToF-SIMS. Cet échantillon a été volontairement choisi pour être significativement supérieur à l'épaisseur habituelle dans le but d'observer les effets de la durée du recuit sur l'organisation.

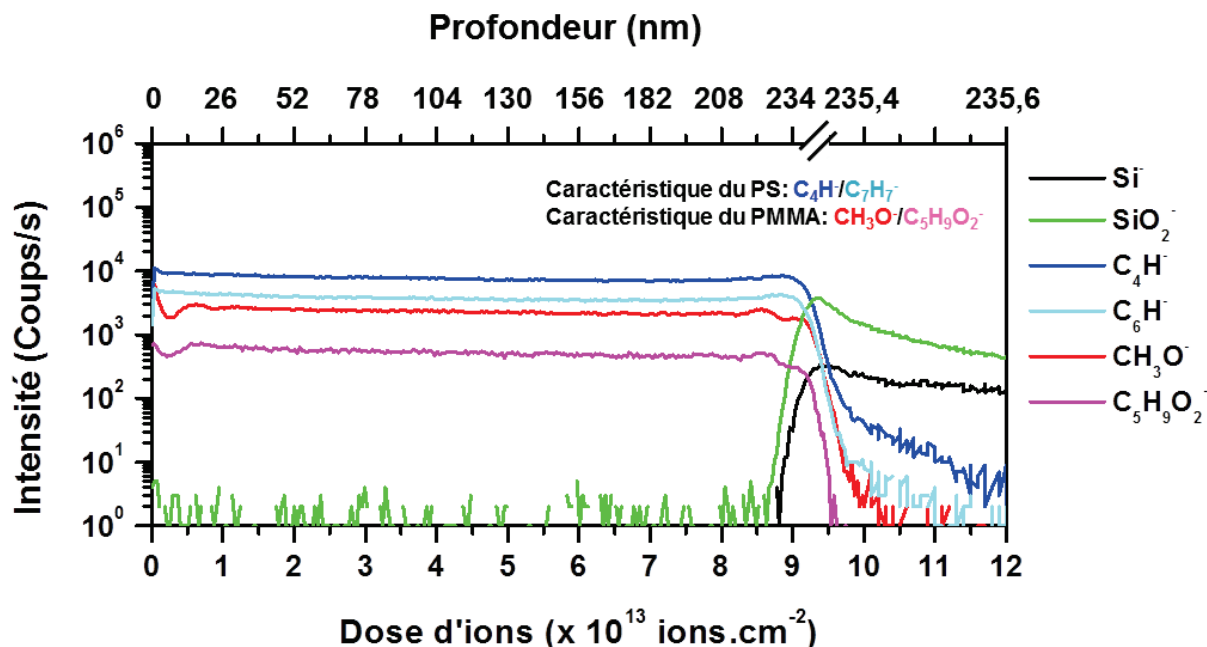


Figure IV.20. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_220*). Conditions de recuit : aucun recuit

Un profil en profondeur a tout d'abord été réalisé sur un échantillon non recuit. Comme le montre la figure IV.20, les oscillations ne sont observées que près de la surface et de l'interface. Cette observation confirme l'organisation très limitée lorsque le film n'est pas recuit [5].

L'échantillon *Cyl\_221* correspond au cas d'un recuit de 15 min à 230°C. Son profil a été proposé en Figure IV.17 et est rappelé en figure IV.21 pour la continuité de la discussion.

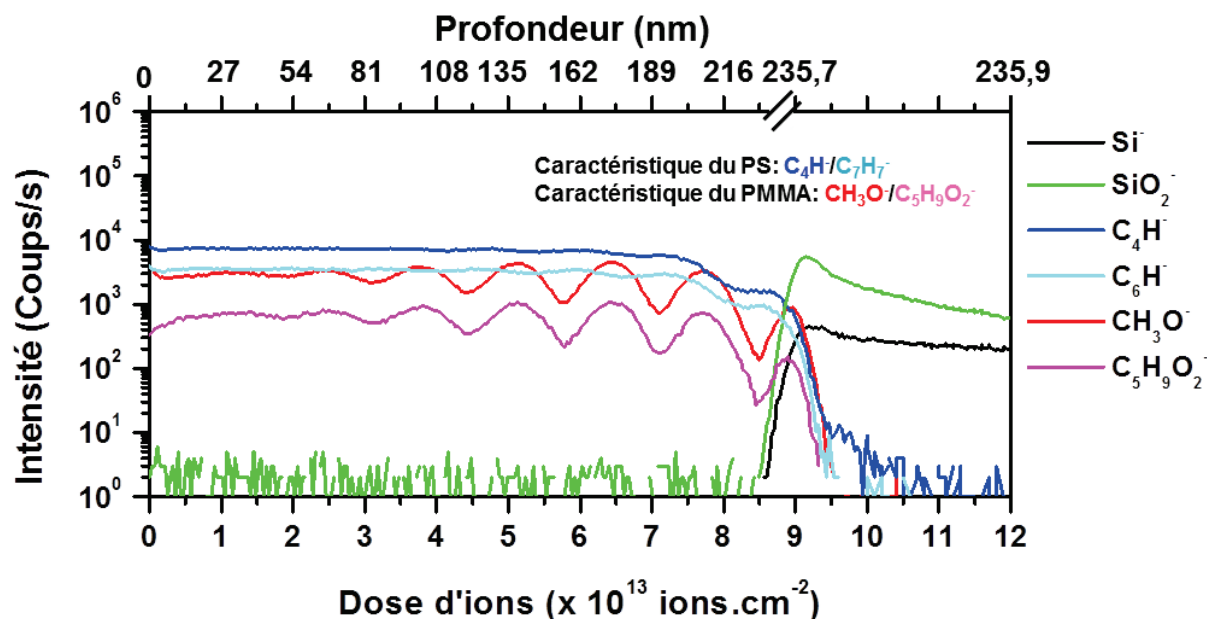


Figure IV.21. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_221*). Conditions de recuit : 15 min et 230°C

Comme déjà discuté précédemment, le profil en profondeur obtenu sur l'échantillon *Cyl\_221* présente depuis la surface des oscillations des ions secondaires caractéristiques du PMMA de mieux en mieux définies avec une amplitude croissante. En comparaison avec le profil en profondeur pour l'échantillon non recuit, ce résultat a permis de confirmer que l'organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA s'effectue par activation thermique. En outre, la différence de la structuration à partir de la base du film apparaît liée à la durée du recuit. En effet l'inhomogénéité des oscillations met en évidence l'activation limitée de la structuration dans la partie supérieure de la couche organique.

Afin de compléter cette étude de l'effet du recuit, un échantillon *Cyl\_222* a été chauffé durant 60 min à 230°C puis a été analysé.

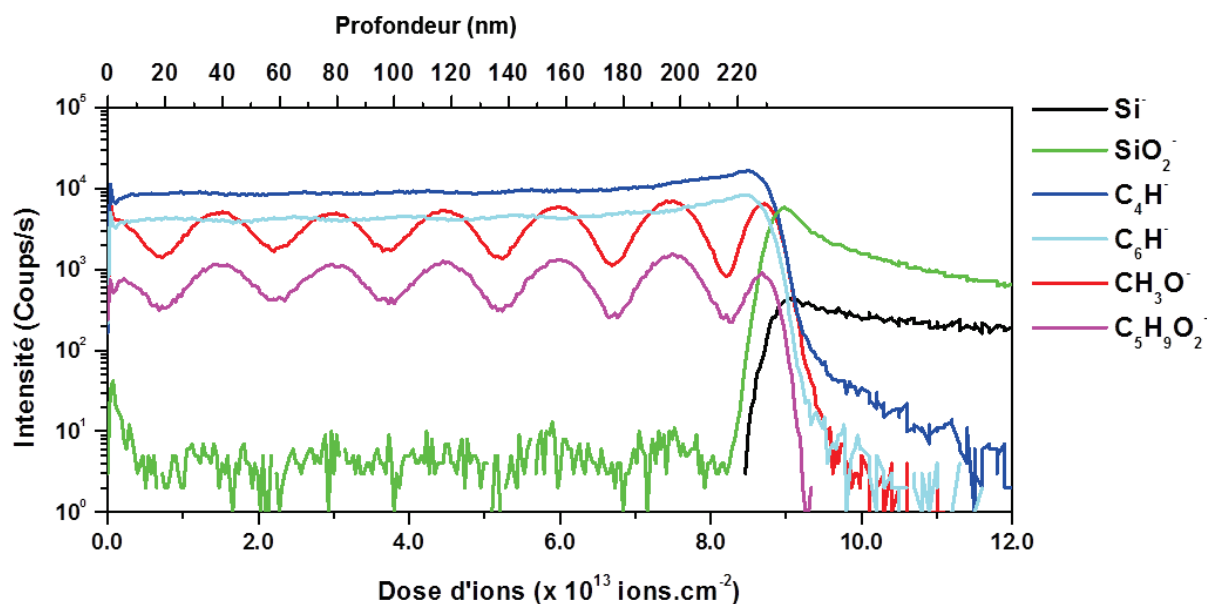


Figure IV.22. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_222*). Conditions de recuit : 60 min et 230°C

A la différence du profil de l'échantillon *Cyl\_221*, le profil en profondeur en figure IV.22 montre des oscillations relativement homogènes sur l'intégralité du film. Ce résultat confirme à nouveau l'activation de l'organisation par le recuit. L'augmentation de la durée de recuit a ainsi permis une structuration sur l'ensemble de l'épaisseur (importance d'un budget thermique suffisant). Ce résultat prouve qu'il est possible de vérifier si la durée de recuit est suffisante pour organiser l'intégralité d'un film PS-*b*-PMMA. A noter que les durées de recuit étaient de 10 min pour l'étude de la morphologie des films PS-*b*-PMMA (voir IV.2.1.b) et de 15 min pour l'étude de l'influence de l'épaisseur et sont toutes deux des durées de recuit adaptées pour des films minces (>100 nm) car ce sont les épaisseurs standards utilisées en lithographie (voir IV.2.3).

Tableau IV.9. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_222*). Conditions de recuit : 60min et 230°C

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3	Plan_4	Plan_5	Plan_6
Position du centre	~28	~65	~98	~135	~169	~204
Epaisseur (nm)	~21	~17	~17	~17	~17	~16

Les mesures des épaisseurs des plans d'oscillations (tableau IV.9) confirment l'homogénéité du film copolymère. L'augmentation du temps de recuit a amélioré la structuration sur l'ensemble de l'épaisseur. Néanmoins, l'épaisseur du plan de cylindres près de l'interface reste plus faible à cause de la diminution significative du taux de pulvérisation

par le canon ionique à clusters d'argon à l'approche de l'interface avec le silicium. Cet effet semble indépendant de l'épaisseur du film et ne paraît pas ou peu soumis à la durée du recuit.

Une dernière analyse a été réalisée sur un échantillon *Cyl\_223* ayant subi une durée de recuit de 120 min.

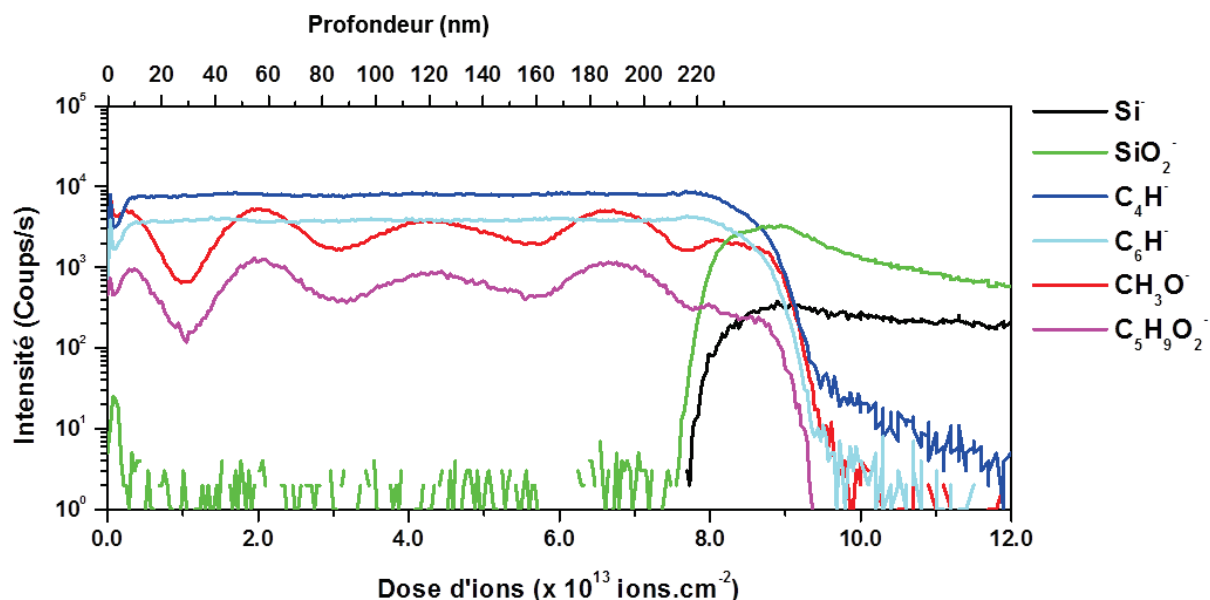


Figure IV.23. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{1500}^+$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_223*). Conditions de recuit : 120 min et 230°C

Le profil en profondeur, obtenu après une durée de recuit de 120 min, montre des oscillations étendues et de plus faibles amplitudes. En comparaison avec l'analyse obtenue après une durée de recuit de 60 min (figure IV.22 et tableau IV.9), le nombre d'oscillations a été divisé par deux. Ce recuit allongé a significativement modifié la structuration des blocs.

Tableau IV.10. Mesures des positions et épaisseurs des oscillations de PMMA qui composent le film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 235 nm), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_223*). Conditions de recuit : 120 min et 230°C

Numéro d'oscillation du PMMA	Plan_1	Plan_2	Plan_3	Plan_4
Position du centre	~60	~122	~191	~238
Epaisseur (nm)	~25	~36	~29	~28

Les écarts d'épaisseur obtenus entre les différentes oscillations (tableau IV.9) indiquent un bouleversement dans la structuration des blocs. Les explications peuvent être diverses. D'une part, les cylindres formés peuvent être de plus grandes tailles et ainsi décrire des plans de PMMA plus larges. D'autre part, le recuit long a pu conduire au rapprochement et à l'agglomération des plans de cylindres.

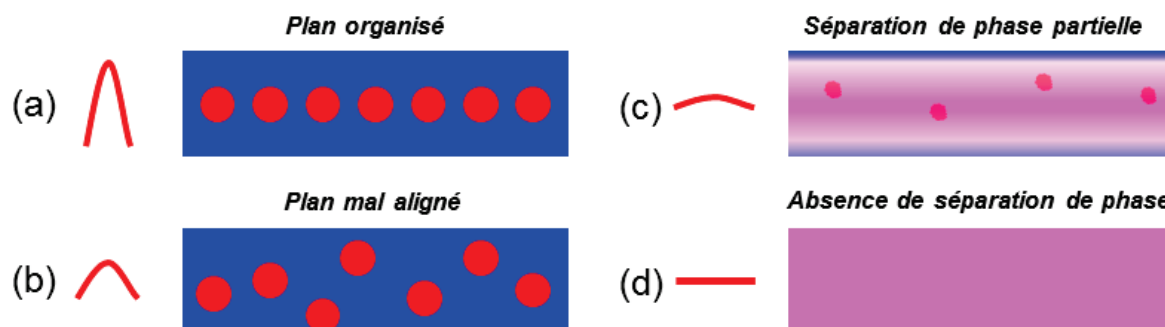


Figure IV.24. Schémas de l'organisation des blocs PMMA en fonction des conditions d'épaisseur du film et de la durée de recuit sur un film PS-*b*-PMMA : (a) plan complètement organisé lorsque les conditions sont adaptées; (b) plan mal aligné lorsque la durée de recuit est inférieure à la valeur optimale; (c) séparation de phase partielle lorsque la durée de recuit est trop faible et (d) absence de séparation de phase lorsque le recuit est absent ou significativement insuffisant. L'oscillation du signal de PMMA est décrite à côté de chacun des schémas

A partir de l'étude de l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit sur l'organisation des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA, différentes hypothèses peuvent être formulées sur l'effet de ces paramètres (épaisseur et durée de recuit). Aucune organisation n'est détectée lorsque le film n'est pas recuit (figure IV.24.d). Lorsque l'épaisseur est inférieure à 100 nm, les oscillations caractéristiques des plans de cylindres ont des amplitudes élevées et correspondent à des épaisseurs faibles (figure IV.24.a). En augmentant l'épaisseur du film PS-*b*-PMMA, l'équilibre thermodynamique est modifié et conduit à une organisation partielle du film avec des oscillations plus amples aux interfaces et des oscillations moins prononcées en s'approchant du centre du film (certaines oscillations disparaissent aussi) (figure IV.24.b et c). Deux hypothèses peuvent expliquer de telles observations, soit la micro-séparation de phase n'a pas pu être initialisée (figure IV.24.c) soit les cylindres formés ne sont pas organisés en maille hexagonale (figure IV.24.b), par manque d'apport thermique. En ajustant la durée du recuit en fonction de l'épaisseur, il est possible d'obtenir une organisation complète du film. Néanmoins si la durée de recuit est prolongée, le nombre d'oscillations est réduit, ce qui peut signifier une modification des plans de cylindres et une dégradation de l'organisation.



## **Conclusion**

L'étude de l'influence de l'épaisseur et de celle de la durée du recuit a permis d'approfondir les observations sur l'auto-organisation des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA.

L'augmentation de l'épaisseur du film pour une condition donnée de recuit a révélé que la structuration est d'autant mieux observée dans la profondeur. La variation de l'épaisseur a démontré un développement de la structuration équivalent dans les trois épaisseurs étudiées.

Le changement de la durée de recuit a confirmé que l'auto-organisation est activée thermiquement. L'analyse des différents temps de recuit a permis d'identifier qu'un optimum existe pour obtenir l'organisation souhaitée sur l'ensemble de l'épaisseur de la couche. Néanmoins, l'étude de l'épaisseur a montré une organisation moins prononcée pour l'échantillon *Cyl\_221* en comparaison au résultat de l'échantillon *Cyl\_23* plus épais. Cette observation semble s'expliquer par une moins bonne qualité du film *Cyl\_221* car les échantillons *Cyl\_21* et *Cyl\_23* montrent des profils en profondeur similaires. Comme dans l'étude sur la morphologie des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA, le plan proche de l'interface montre une diminution de l'épaisseur de l'oscillation. L'hypothèse proposée précédemment d'un effet des différents taux de pulvérisation entre le silicium et les matériaux organiques semble être donc indépendante de la durée de recuit.

Enfin, comme nous l'avons souligné plusieurs fois, une différence nette a été observée entre les profils de l'étude en IV.2.1 et ceux de l'étude en IV.2.2. Pour rappel, la série d'échantillons avec une structure à base de cylindres pour l'étude de la morphologie provenait du fournisseur Polymer source. Les échantillons avec une structure à base de cylindres pour l'étude de l'influence de l'épaisseur et de la durée du recuit ont, quant à eux, été fournis par Arkema. Le premier groupe a montré une organisation bien définie à la fois depuis l'interface avec le substrat et depuis la surface alors que le second groupe d'échantillons a montré une organisation bien définie uniquement dans la profondeur et d'autant mieux à l'interface avec le substrat. Les observations SEM réalisées avant l'analyse ToF-SIMS n'ont pu montrer ce changement de comportement. De plus, ce constat a permis d'identifier une différence majeure dans l'organisation selon le préparateur et il pourrait être judicieux d'obtenir plus d'informations sur les formulations exactes (auprès des fournisseurs ou par analyse de déformulation).

### IV.2.3. Auto-organisation guidée des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA : retrait sélectif du PMMA

Après avoir étudié les différentes morphologies ainsi que l'influence de l'épaisseur et de la durée du recuit sur l'auto-assemblage des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA présentant une structure en cylindres, leur mise en œuvre souhaitée dans les procédés lithographiques a motivé une étude sur un enjeu essentiel pour leur intégration dans ces procédés, à savoir le retrait sélectif d'une des phases, ici le PMMA, pour réaliser une auto-organisation guidée.

L'auto-organisation guidée (DSA, Direct Self-Assembly en anglais) est un procédé d'épitaxie qui permet de contrôler l'alignement de nano-domaines de copolymères à bloc (à base de lamelles ou de cylindres) par rapport à un niveau de lithographie inférieur [10]. Cette approche est actuellement considérée comme un des principaux développements technologiques dans le contexte de la réduction des dimensions critiques des motifs en lithographie. Deux méthodes d'intégration sont privilégiées pour l'épitaxie DSA : la grapho-épitaxie et la chimio-épitaxie.

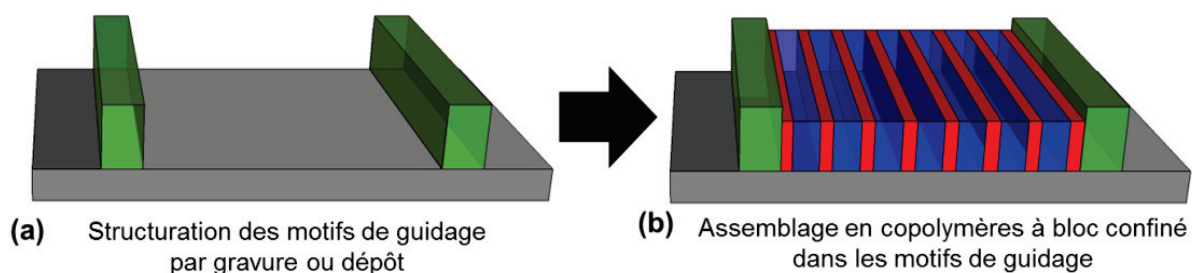


Figure IV.25. Principe de la grapho-épitaxie de copolymères à bloc à base de lamelles

La grapho-épitaxie consiste à confiner physiquement les nano-domaines en utilisant des motifs de guidage (figure IV.25.a). Ces structures sont obtenues par gravure ou par dépôt. Les tranchées sont ensuite remplies par le mélange qui s'auto-assemble en copolymères à bloc à base de lamelles, comme illustré en figure IV.25.b, orientées verticalement sous l'effet du recuit.

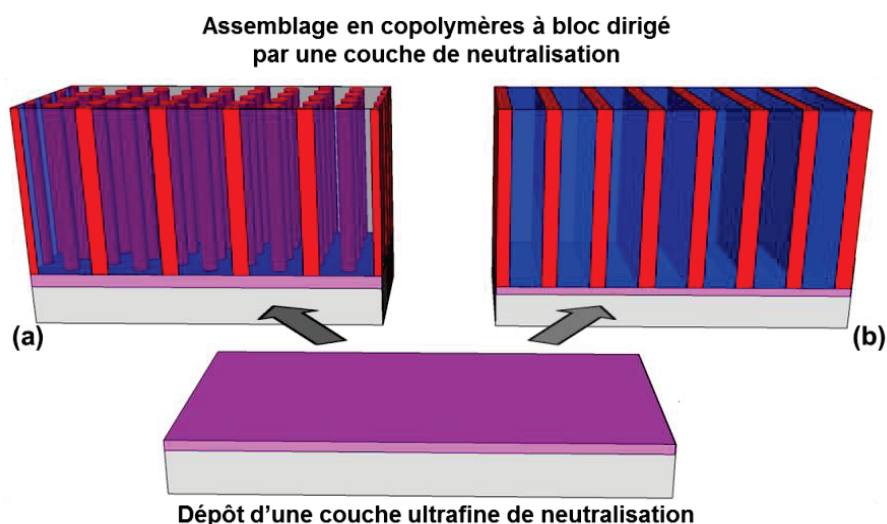


Figure IV.26. Principe de la chimio-épitaxie de copolymères à bloc (a) cylindriques et (b) lamellaires

La chimio-épitaxie utilise une couche ultrafine de neutralisation, qui est couramment constituée d'un copolymère statistique PS-*r*-PMMA d'épaisseur égale à 7-8 nm, pour orienter les nano-domaines (figure IV.26). La couche guide l'auto-assemblage par le bas grâce à des régions de surface dont la chimie est contrôlée (c'est-à-dire équivalente au rapport PS/PMMA correspondant au type de bloc désiré) afin d'obtenir des blocs en cylindres ou en lamelles orthogonaux au plan du substrat (figure IV.26.a et b).

Afin d'effectuer le transfert des motifs générés par l'auto-organisation en copolymères à bloc dans la couche sous-jacente, il est impératif de graver sélectivement la phase constituée de PMMA sans affecter la phase composée de PS. Ce retrait sélectif du PMMA permet de créer des motifs de type trous de contact et des motifs de type lignes, à partir de blocs respectivement à base de cylindres et de lamelles.

L'étude a consisté, d'une part, à évaluer une méthode de retrait sélectif du PMMA et d'autre part, à observer le comportement de l'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur lorsque la configuration des blocs est orthogonale au plan du substrat.

Les procédés choisis ont été basés sur le développement d'une des phases par voie chimique à l'aide d'un solvant. De plus, la sélectivité des solvants a été améliorée grâce à une irradiation UV effectuée avant le développement. Celle-ci dégrade le PMMA par scissions de la chaîne polymère et réticule le PS en créant des liaisons intra-chaînes. Traditionnellement, le solvant utilisé est l'acide acétique. Celui-ci est déjà utilisé pour le retrait sélectif du PMMA et n'a aucun effet sur le PS. Néanmoins et bien que globalement maîtrisée dans le cas des copolymères à bloc, cette approche reste non optimisée pour les blocs à base de lamelles. En effet, lors du retrait de la phase PMMA via l'utilisation de l'acide acétique, les lamelles de PS montrent un effondrement des motifs (« pattern collapse »), principalement dû aux forces de capillarité. Dès lors, d'autres solvants mais aussi d'autres traitements (par exemple plasma) ont été testés pour la gravure du PMMA dans des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA avec une structure en lamelles.

L'ensemble des données présentées dans les profils ont été normalisées par l'intensité totale. Le retrait du PMMA devrait générer une forte topographie dans l'échantillon, les ions caractéristiques au PS ont donc été modifiés afin de prendre en compte une éventuelle diminution de l'intensité totale des ions secondaires. C'est pourquoi, l'information du PS est identifiée via des ions secondaires de type fragment comme les ions  $C^-$  et  $C_4H^-$  (voir II.3.2). L'ion secondaire  $C^-$  a été choisi en raison de la faible intensité des ions secondaires de types moléculaires. Les ions caractéristiques du PMMA sont respectivement  $CH_3O^-$  et  $C_5H_9O_2^-$ . De plus, afin de compléter l'interprétation des données, les ions  $OH^-$ ,  $O_2^-$  et l'ion caractéristique du substrat  $Si^-$  sont également suivis au niveau des profils en profondeur lors de l'étude du retrait du PMMA dans des films PS-*b*-PMMA organisés en lamelles verticales puis dans un film assemblé en cylindres verticaux. Le retrait du PMMA dans des cylindres a en effet déjà fait l'objet de travaux par la méthode de retrait par voie humide [8]. Notre étude s'inscrit comme une solution alternative pour le retrait du PMMA dans ce type de système. L'échelle en profondeur a été calculée sur la base de l'épaisseur du film organique soit 60 nm (pour les échantillons à base de lamelles), et 50 nm (pour les échantillons à base de cylindres) mesurée par ellipsométrie infrarouge. Le taux de pulvérisation dans le silicium a été estimé à environ  $0,0021 \text{ nm.s}^{-1}$  (d'après l'équation universelle de la pulvérisation par faisceau d'ions à clusters d'argon [3]).

#### IV.2.3.a. Méthode de retrait du PMMA par voie humide

Cette étude sur l'optimisation des protocoles du retrait du PMMA dans un film PS-*b*-PMMA structuré en lamelles (dénommé par la suite protocole de développement) a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de la lithographie (LLIT) du service des procédés de patterning (SPAT) et plus particulièrement dans le cadre d'un stage de master (de C. Koerckel) encadré par A. Gharbi.

En ce qui concerne les solvants alternatifs, il a été décidé de tester deux solvants dans le but d'obtenir le retrait du PMMA : l'isopropanol (IPA) et le diméthylsulfoxyde (DMSO). L'IPA est un solvant très utilisé dans l'industrie de la microélectronique, moins dangereux que l'acide acétique et est plus facile à intégrer dans les étapes de lithographie pour les procédés CMOS. Durant le stage de C. Koerckel, le DMSO a semblé être un solvant prometteur pour le retrait du PMMA car il n'y a pas eu besoin d'irradiation UV pour retirer le PMMA.

Avant d'étudier l'effet des solvants, le film de copolymères à bloc PS-*b*-PMMA avec une structure à base de lamelles qui sera soumis au protocole a été étudié en tant que référence (échantillon *Lam\_2*) via un profil en profondeur avec le canon ionique à clusters d'argon.

Afin d'étudier les modifications chimiques apportées par l'utilisation des protocoles du retrait du PMMA dans un film PS-*b*-PMMA structuré, la taille des clusters d'argon a été augmentée à 4500 atomes par cluster. Malgré les effets de topographie induite par la pulvérisation  $Ar_n^+$  illustrés en III.2.2.c, ceux-ci paraissent minimes au regard de la topographie créée par le retrait sélectif du PMMA. De plus, une énergie intermédiaire de 10 keV a été

privilegiée afin d'augmenter le taux de pulvérisation par rapport aux analyses réalisées en IV.2.1 et IV.2.2.

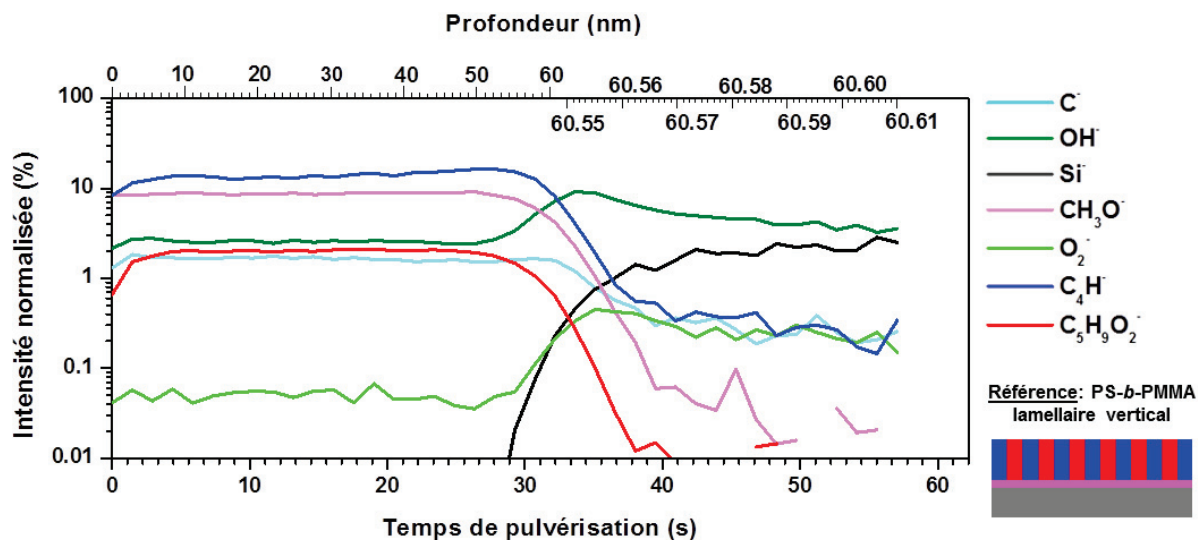


Figure IV.27. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{4500}^+$  à 10 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm mesuré par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Lam\_2*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'organisation idéale en lamelles verticales

Le profil en profondeur, tracé en figure IV.27, décrit la stabilité des intensités des ions secondaires caractéristiques du PS et du PMMA sur l'ensemble du profil de la couche PS-*b*-PMMA et donc une homogénéité de la chimie dans le film. Toutefois, la couche mince de PS-*r*-PMMA n'est pas identifiée dans le profil obtenu. La répétition aléatoire des blocs PS et PMMA dans le film, correspond à l'analyse d'une hétérojonction « bulk » dont l'impossibilité de distinguer les phases présentes dans la couche organiques a été montrée (voir IV.1.1). Après avoir déterminé l'épaisseur de l'échantillon *Lam\_2* par ellipsométrie, il a été possible de déterminer le taux de pulvérisation à  $\sim 1,9 \text{ nm.s}^{-1}$  pour la configuration à base de lamelles.

Par rapport à l'analyse du film lamellaire présentée sur la figure IV.5, les conditions de pulvérisation ont été modifiées. D'une part, l'énergie a été modifiée afin d'augmenter le taux de pulvérisation du PS, et d'autre part, le nombre d'atomes par cluster a lui aussi été augmenté pour diminuer la profondeur sondée lors de l'analyse ToF-SIMS. Ceci afin d'améliorer la résolution en profondeur et d'analyser efficacement les blocs orientés verticalement.

Un échantillon *Lam\_2* ayant subi le protocole « UV+IPA » (irradiation UV suivie d'un développement avec de l'IPA) a d'abord été analysé. Au préalable, une image SEM en électrons secondaires a été réalisée pour contrôler l'organisation et la période de ce copolymères à bloc PS-*b*-PMMA (figure IV.28.a).

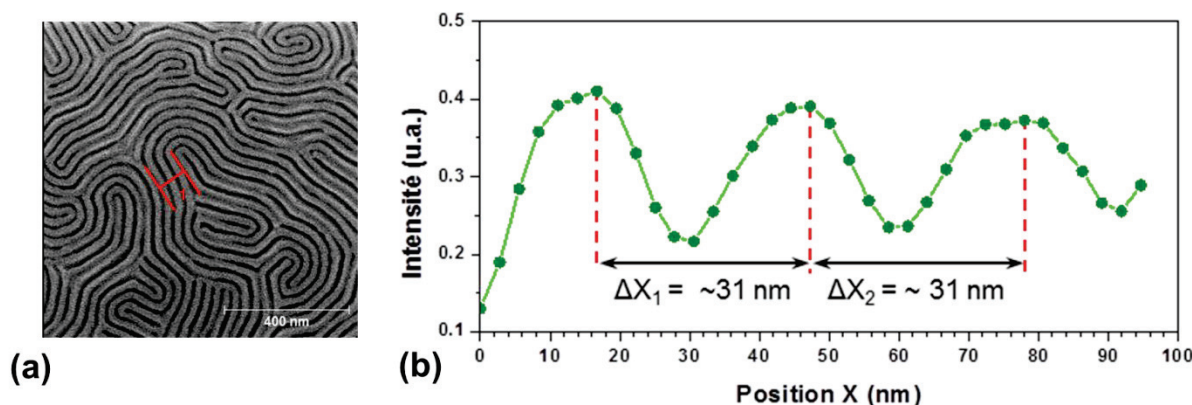


Figure IV.28. (a) image SEM en électrons secondaires de la surface d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230°C) (échantillon *Lam\_2*), présentant des lamelles orientées verticalement et traité via le protocole « UV+IPA ». (b) Profil extrait de la zone marquée en rouge dans l'image SEM

En figure IV.28.b, un profil a été extrait de la zone identifiée sur l'image SEM en figure IV.28.a. L'organisation en surface des copolymères à bloc y est observable. A l'aide du logiciel d'analyse d'image Gwyddion (voir II.3.2), il a été possible de mesurer les distances entre les maxima. L'écart moyen entre les oscillations est égal à  $\sim 31$  nm soit une valeur proche de la valeur attendue de la période entre les blocs qui a été estimée à  $\sim 30$  nm.

L'échantillon *Lam\_2* soumis à « UV+IPA » a ensuite été analysé par ToF-SIMS dans les mêmes conditions de profil en profondeur que l'échantillon *Lam\_2* de référence (figure IV.29).

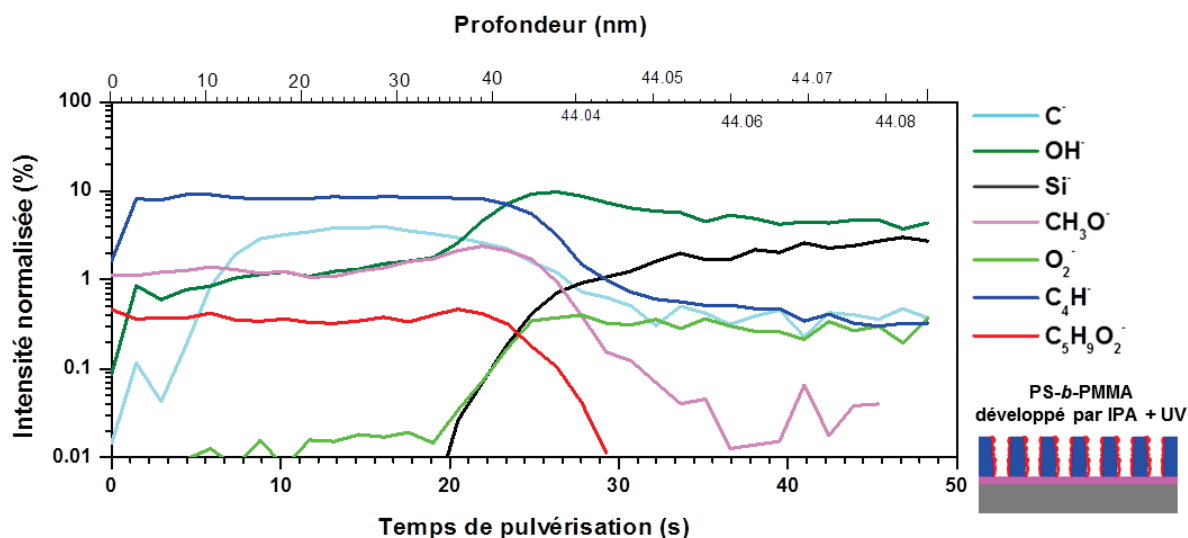


Figure IV.29. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{4500}^{+}$  à 10 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Lam\_2*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement : « UV+IPA ». Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'organisation théorique en blocs de lamelles verticales après le retrait du PMMA suite au protocole « UV+IPA »

Le profil en profondeur semble indiquer un effet du traitement « UV+IPA » sur le film. Même si les différences d'intensité normalisée doivent être considérées avec prudence en ToF-SIMS (effets de matrice. [11]), une diminution significative des intensités des ions secondaires



caractéristiques du PMMA est observée alors que celles des ions secondaires caractéristiques du PS ne varient que très peu. En revanche, l'ion  $C^-$  montre une variation importante durant les sept premières secondes du profil.

Pour mieux appréhender les effets du traitement, la comparaison du profil en profondeur ToF-SIMS de la référence et de celui obtenu pour le film ayant subi le protocole « UV+IPA » est proposée en figure IV.30.

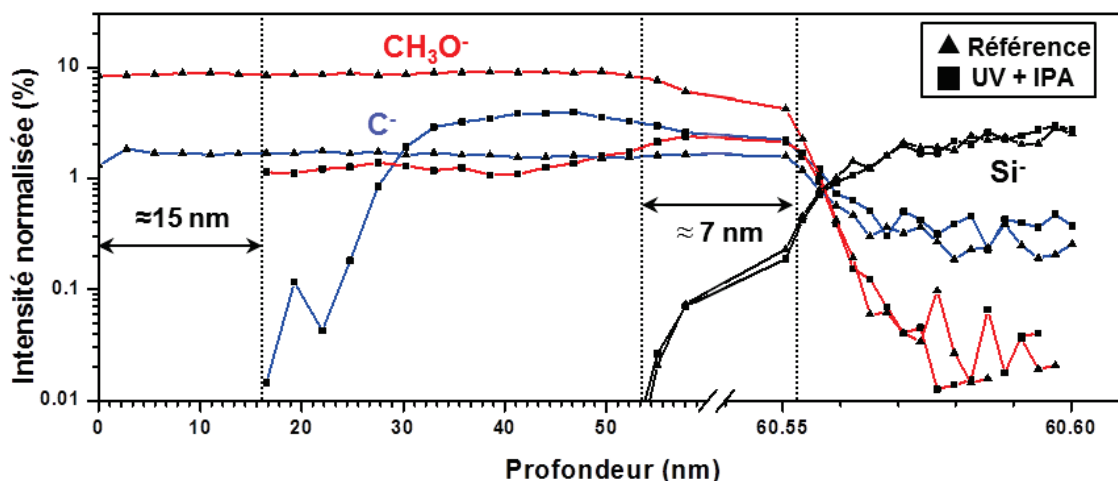


Figure IV.30. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS obtenus avec la pulvérisation  $Ar_{4500}^+$  à 10 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Lam\_2*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement : aucun (Référence) ou protocole « UV+IPA »

La comparaison indique une diminution significative de l'épaisseur du film de ~15 nm. Les intensités normalisées des ions secondaires  $CH_3O^-$  et  $C^-$  montrent respectivement une diminution et une augmentation suite au protocole « UV+IPA ». De plus, une faible variation est constatée à l'approche de l'interface et elle pourrait correspondre à la couche de PS-*r*-PMMA dont l'épaisseur serait alors évaluée à ~7 nm.

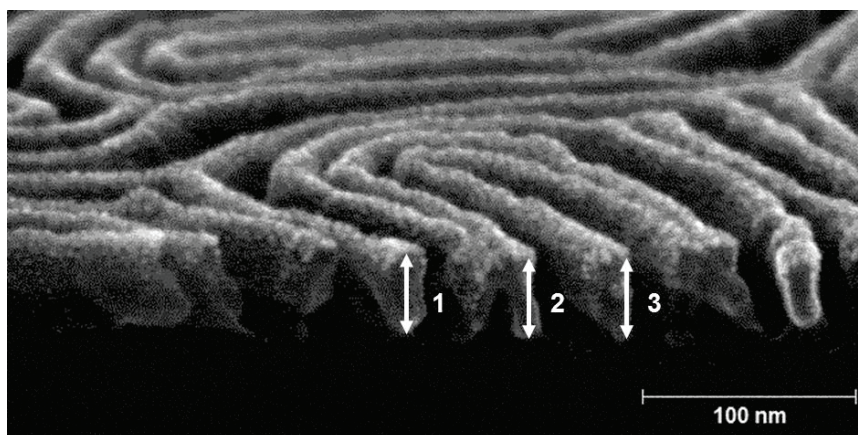


Figure IV.31. Image SEM en électrons secondaires en section transversale d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Lam\_2*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement : protocole « UV+IPA »

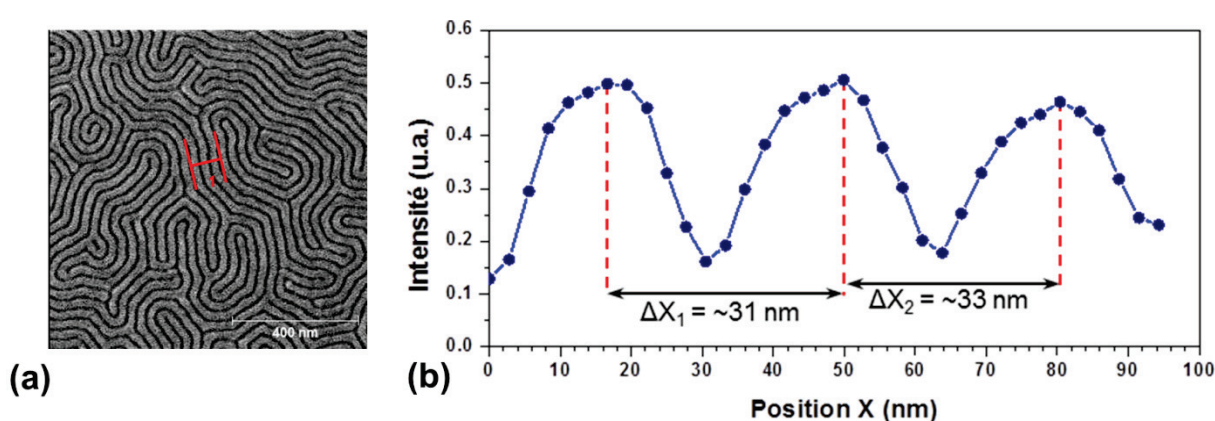


L'image SEM en figure IV.31 a été obtenue sur la section transversale de l'échantillon *Lam\_2* (après que le film ait subi le protocole « UV+IPA »). La mesure de la hauteur moyenne des domaines développés (zones 1-3) a permis d'établir que l'épaisseur des blocs encore observés est  $\sim 39$  nm. L'image SEM n'a pas révélé la couche de neutralisation à la base du film développé d'une épaisseur estimée à  $\sim 8$  nm. Ainsi, l'épaisseur du film est estimée à  $\sim 47$  nm soit  $\sim 13$  nm de moins que l'épaisseur du film avant le protocole de développement.

L'utilisation du traitement « UV+IPA » a globalement retiré du PMMA depuis les blocs du PS-*b*-PMMA organisé théoriquement en lamelles. Toutefois, il apparaît également que la gravure est partielle et que les parois des lamelles de PS restent recouvertes d'une très fine couche de PMMA. L'irradiation UV semble avoir éliminé une partie importante du film PS-*b*-PMMA et modifié en profondeur la partie restante sur quelques nanomètres. Cela pourrait être lié à la photo-décomposition qui est un effet parasite connu de la méthode [12]. Cela semble donc traduire un retrait partiel du PMMA lors du développement avec de l'IPA. Cette constatation paraît cohérente avec les observations réalisées dans le cas d'un développement avec de l'acide acétique (voir figure IV.9, [13]). Enfin, le profil semble confirmer l'absence d'un effet de gravure sur la couche PS-*r*-PMMA.

Comme indiqué ci-dessus, les collègues du LLIT ont envisagé l'utilisation d'un second solvant : il s'agit d'une solution de DMSO qui est utilisable sans irradiation UV (procédé à une seule étape). Le solvant a été choisi afin d'avoir une forte sélectivité dans la gravure chimique du PMMA par rapport au PS. Dans certains cas, la sélectivité est améliorée par un rayonnement UV qui dégrade le PMMA par scission de chaîne et réticule le PS en créant des liaisons intra-chaîne.

L'image SEM en figure IV.32 indique que l'application de cette solution permet ainsi d'obtenir un contraste à partir des structures à base de lamelles.



A nouveau, à l'aide du logiciel d'analyse d'image Gwyddion, il a été possible de mesurer les distances entre les maxima. L'écart moyen entre les oscillations égal à  $\sim 32$  nm est à nouveau proche de la valeur attendue de la période.

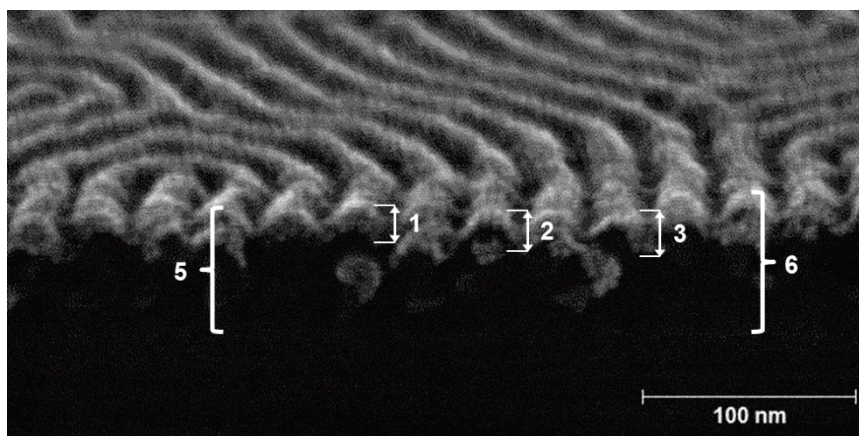


Figure IV.33. Image SEM en électrons secondaires en section transversale d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Lam\_2*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement : solution de DMSO

Toutefois, l'image SEM de la section transversale (figure IV.33) révèle une différence importante dans le processus de développement. La figure IV.33 montre que les blocs de PMMA ne sont que très peu gravés en comparaison à ce qui avait été observé après le protocole « UV+IPA ». Le film a été gravé sur une profondeur moyenne estimée à  $\sim 18$  nm (sur les zones 1-3). La mesure de l'épaisseur du film PS-*b*-PMMA est évaluée à  $\sim 61$  nm. L'image SEM n'a pas révélé la couche de neutralisation à la base du film développé d'une épaisseur estimée à  $\sim 8$  nm. L'échantillon a ensuite été analysé par ToF-SIMS dans les mêmes conditions de profil en profondeur que l'échantillon *Lam\_2* de référence et que celui ayant subi le protocole de développement « UV+IPA ».

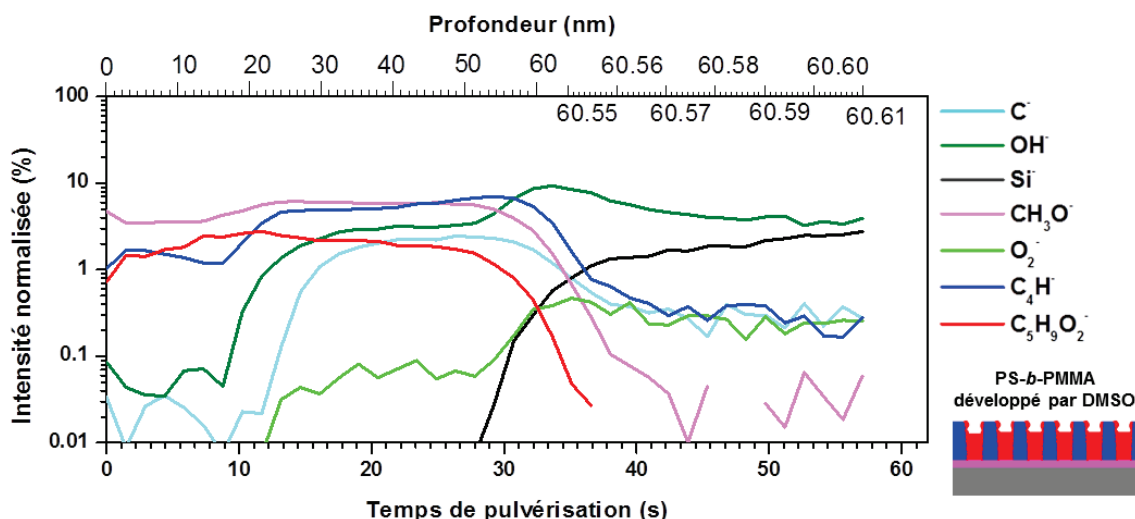


Figure IV.34. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{4500}^{+}$  à 5 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm mesuré par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Lam\_2*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement :

**solution de DMSO. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'organisation théorique en blocs de lamelles verticales après le retrait du PMMA suite au protocole DMSO**

Le profil en profondeur en figure IV.34 confirme les observations obtenues à partir de l'image SEM de la section transversale. La faible intensité normalisée des ions secondaires caractéristiques du PS dans la zone superficielle indique qu'une partie du film organique semble avoir été chimiquement modifiée par réaction avec le DMSO. De plus, les variations dans cette zone d'intensité normalisée des ions secondaires caractéristiques du PMMA, comme l'augmentation relative de l'intensité normalisée de l'ion secondaire  $C_5H_9O_2^-$  et la diminution relative de celle de l'ion secondaire  $CH_3O^-$  par rapport à la zone intacte définie sur le profil en figure IV.35, paraissent également illustrer un changement de la structure chimique dans la zone altérée. Malgré la présence de trous laissés sur la surface de l'échantillon due au retrait partiel du PMMA, des spectres ToF-SIMS d'extrême surface de l'échantillon de référence et de l'échantillon développé au DMSO pourraient renforcer l'hypothèse d'une modification chimique causée par le DMSO.

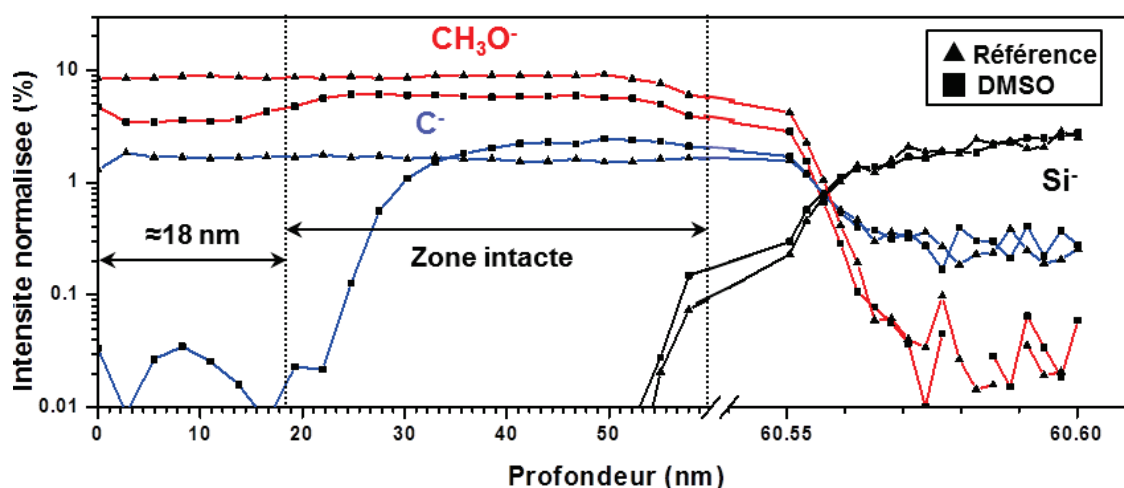


Figure IV.35. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS obtenus avec la pulvérisation  $Ar_{4500}^+$  à 10 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 50/50 (épaisseur de 60 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Lam\_2*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement : solution de DMSO

La comparaison du profil en profondeur ToF-SIMS de la référence et de celui obtenu pour le film ayant subi le protocole « solution de DMSO » est proposée en figure IV.35. Elle montre une relative diminution de l'intensité normalisée de l'ion secondaire  $CH_3O^-$  au début du profil du film ayant subi le protocole « solution de DMSO ». Cette zone correspond à une épaisseur de ~18 nm. De plus, l'allure du signal  $C^-$  semble aussi traduire une modification chimique au niveau du PS. Cette hypothèse ne peut être confirmée par un profil en profondeur ToF-SIMS mais peut faire l'objet d'une analyse détaillée du spectre ToF-SIMS d'extrême surface.

#### ***IV.2.3.b. Méthode de retrait du PMMA par gravure plasma***

Parmi les voies alternatives testées, les résultats ont montré que le retrait sélectif du PMMA - sans modification apparente des lamelles de PS - sur toute l'épaisseur du film PS-*b*-PMMA n'a pu être obtenu que via l'utilisation du protocole « UV+IPA ». Par rapport au protocole « UV+ acide acétique », le protocole « UV+IPA » a montré une plus grande efficacité au niveau du retrait de PMMA car, en particulier, il n'y a pas d'effondrement des lamelles de PS restantes sur l'échantillon.

Toutefois, le retrait de PMMA par voie humide reste caractérisé par diverses limitations. Tout d'abord, l'utilisation de protocoles d'irradiation UV puis de chimie ajoute des étapes de fabrication supplémentaires pour élaborer des structures en microélectronique. Contraint par l'environnement de travail et les protocoles de salle blanche, les choix sont limités et ne correspondent pas toujours aux méthodes les plus efficaces.

La seconde approche pour un traitement alternatif menant au retrait du PMMA a été différente puisque basée sur un traitement plasma à base d'un mélange de gaz CO-H<sub>2</sub> [14]. Cette partie de l'étude sur le retrait du PMMA dans un film PS-*b*-PMMA structuré en cylindres a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire de la gravure (LGRA) du service des procédés de patterning (SPAT) et plus particulièrement dans le cadre de la thèse d'A. Sarrazin.

Dans cette partie, nous avons travaillé sur les films présentant une organisation en cylindres car l'efficacité du retrait du PMMA par voie humide a déjà été démontrée et l'utilisation du retrait de PMMA a montré des résultats prometteurs sur ce type de structures [15].

En préambule, un film de référence qui est un film de copolymères à bloc PS-*b*-PMMA avec une structure à base de cylindres (échantillon *Cyl\_3*) a été analysé par profil en profondeur à l'aide de la pulvérisation avec le canon ionique à clusters d'argon.

Par rapport à l'analyse du film cylindrique présentée en figure IV.10, les conditions de pulvérisation ont été modifiées. D'une part, l'énergie a été modifiée afin d'augmenter le taux de pulvérisation du PS, et d'autre part, le nombre d'atomes par cluster a lui aussi été augmenté pour diminuer la profondeur sondée lors de l'analyse ToF-SIMS. Ceci afin d'identifier de fines variations chimiques entre les différents points d'analyses du profil en profondeur, apportées par l'utilisation des protocoles du retrait du PMMA dans un film PS-*b*-PMMA structuré.

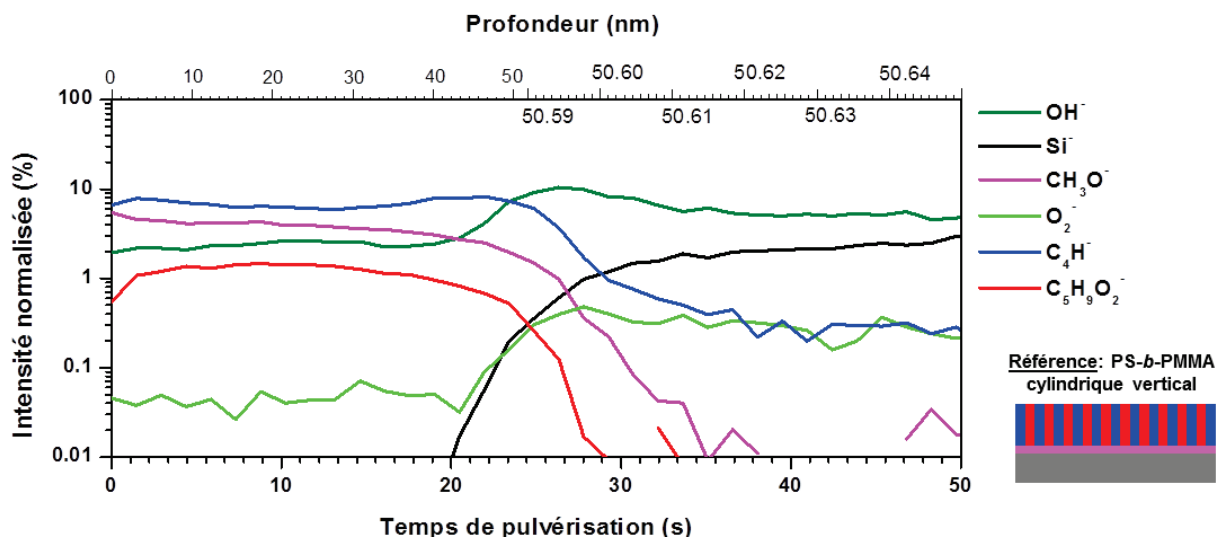


Figure IV.36. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{4500}^{+}$  à 10 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 50 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_3*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement : aucun. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'organisation avec des blocs de cylindres verticaux

A l'inverse du profil en profondeur réalisé sur un film cylindrique organisé en structure parallèle au plan du substrat, aucune oscillation du signal PMMA n'apparaît. Intuitivement, il est possible de concevoir que si la structure analysée est parfaitement organisée en cylindres perpendiculaires au plan du substrat alors les surfaces successivement analysées par ToF-SIMS ne présenteront pas de différence chimique.

Comme pour l'échantillon de référence précédent (échantillon *Lam\_2*), le profil en profondeur, représenté en figure IV.35, montre peu de variation des intensités normalisées des ions secondaires dans l'ensemble de la couche PS-*b*-PMMA avec une structure à base de cylindres. A nouveau, la couche mince de PS-*r*-PMMA n'est pas observée dans le profil obtenu. Après avoir mesuré l'épaisseur par ellipsométrie infrarouge, il a été possible de déterminer le taux de pulvérisation à  $\sim 0,6 \text{ nm.s}^{-1}$  pour la configuration cylindrique. Le taux de pulvérisation pour la configuration à base de lamelles, ayant été précédemment estimé dans les mêmes conditions d'analyse à  $\sim 1,9 \text{ nm.s}^{-1}$ , la configuration à base de cylindres montre une diminution significative du taux de pulvérisation. Cette différence peut s'expliquer, comme pour l'étude sur la morphologie des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA (voir IV.2.1), par une fraction plus importante de PS, soit 70% la configuration à base de cylindres contre 50% pour celle à base de lamelles, et ce en liaison avec la différence de taux de pulvérisation entre le PS et le PMMA déjà mise en évidence.

L'échantillon *Cyl\_3* a ensuite été exposé au traitement plasma à base d'un mélange de gaz  $\text{CO-H}_2$  puis analysé par ToF-SIMS.



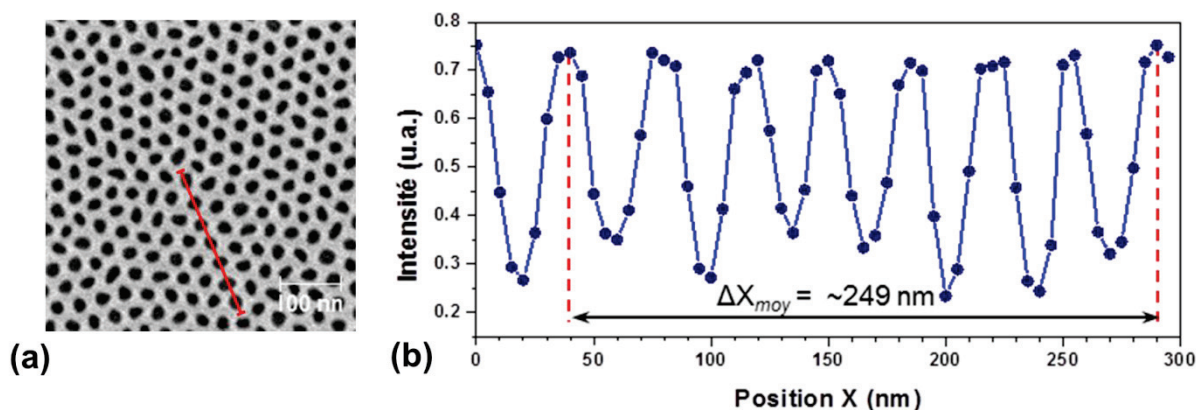


Figure IV.37. (a) image SEM en électrons secondaires de la surface d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 50 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (conditions de recuit : 5 min et 230°C) (échantillon *Cyl\_3*), présentant des cylindres orientés verticalement et traité par un plasma CO-H<sub>2</sub> (b) Profil extrait de la zone marquée en rouge dans l'image SEM

L'image SEM en électrons secondaires de la surface (figure IV.37.a) a permis de contrôler l'organisation et la période des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA. L'image SEM présente un contraste topographique très significatif et semble indiquer le retrait efficace des cylindres de PMMA lors du traitement plasma. De plus, à l'aide du logiciel d'analyse d'images Gwyddion, il a été possible d'observer la succession de 7 périodes et d'évaluer la période moyenne à ~36 nm soit une valeur proche de la période théorique estimée à 35 nm.

L'échantillon *Cyl\_3* exposé au traitement plasma à base d'un mélange de gaz CO-H<sub>2</sub> a ensuite été soumis à l'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur à l'aide du canon ionique à clusters d'argon (figure IV.38).

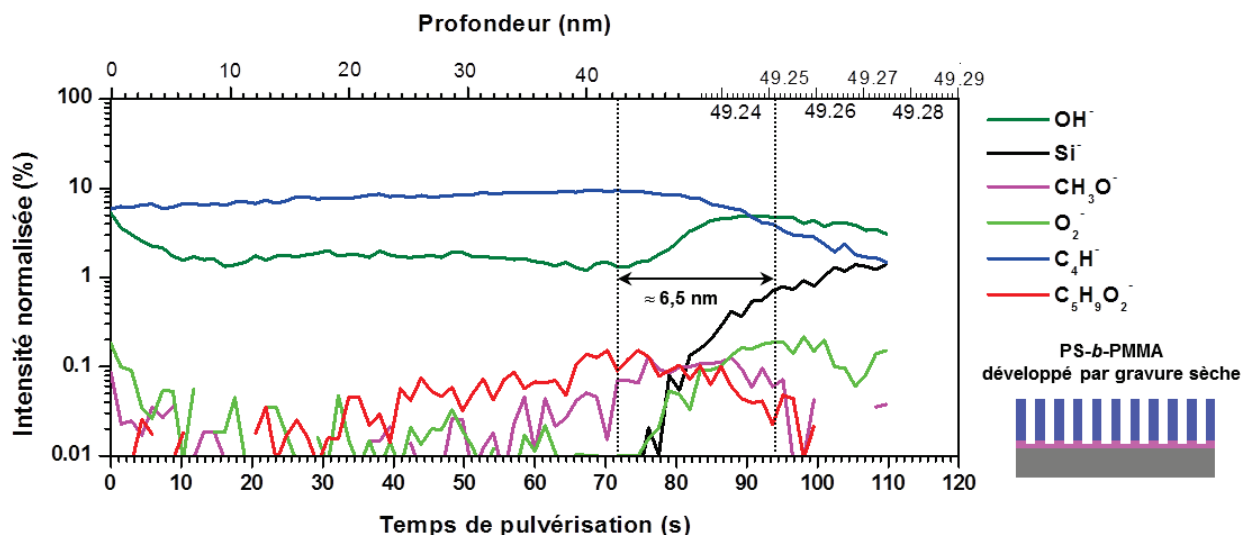


Figure IV.38. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation Ar<sub>4500</sub><sup>+</sup> à 10 keV d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 50 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_3*). Conditions de recuit : 5 min et 230°C. Conditions du protocole de développement : traitement plasma CO-H<sub>2</sub>. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'organisation théorique de blocs de cylindres verticaux après le retrait des parties PMMA par le traitement plasma

Le profil en profondeur de la figure IV.38 montre que les ions secondaires spécifiques du PMMA ne sont plus détectés sauf en faible intensité normalisée juste avant l'interface avec le substrat. Celle-ci semble en fait correspondre au restant de la couche PS-*r*-PMMA. Bien que le signal PS ne montre pas de variation significative, un spectre ToF-SIMS d'extrême surface pourrait confirmer si le PS est intact.

Afin de confirmer l'hypothèse de l'élimination significative du PMMA, une image SEM en section transversale a été réalisée.

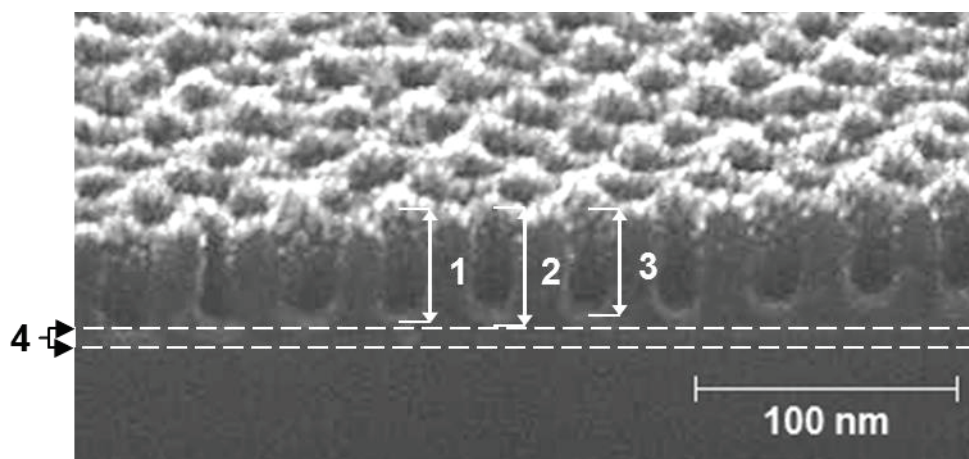


Figure IV.39. Image SEM en électrons secondaires en section transversale d'un film PS-*b*-PMMA avec un rapport PS/PMMA égal à 70/30 (épaisseur de 50 nm mesurée par ellipsométrie), déposé sur un substrat de silicium (échantillon *Cyl\_3*). Conditions de recuit : 5 min et 533,15 K. Conditions du protocole de développement : traitement plasma CO-H<sub>2</sub>

En cohérence avec le profil en profondeur ToF-SIMS en figure IV.38, l'image SEM en section transversale de l'échantillon *Cyl\_3* exposé au traitement plasma à base d'un mélange de gaz CO-H<sub>2</sub> (figure IV.39) montre des cylindres vides. La mesure des épaisseurs des domaines évidés donne une valeur moyenne de ~44 nm. Une couche sous-jacente, identifiée à la couche de PS-*r*-PMMA, a une épaisseur estimée à ~6 nm.

L'utilisation du traitement plasma à base d'un mélange de gaz CO-H<sub>2</sub> a donc permis de retirer sélectivement les cylindres de PMMA tout en préservant la structure en PS.



## **Conclusion**

La mise au point de protocoles alternatifs pour le retrait du PMMA des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA a démontré l'intérêt du ToF-SIMS avec canon ionique à clusters d'argon pour ce type d'application. En effet, les profils en profondeur ont permis d'étudier à la fois l'intégrité ou non des polymères concernés (ions moléculaires caractéristiques) ainsi que les dimensions des domaines concernés. Dans certains cas, des modifications des structures chimiques ont été décelées. Les images SEM ont permis des observations de tailles de structures et domaines assez similaires aux résultats ToF-SIMS. Dans certains cas, des modifications des structures chimiques ont été suspectées et des analyses ToF-SIMS d'extrême surface pourraient conforter l'hypothèse d'une modification chimique induite par les protocoles de retrait du PMMA dans les structures analysées.

Les résultats ToF-SIMS ont permis en particulier de démontrer que le meilleur protocole alternatif en voie humide (protocole « UV+IPA ») laissait une part résiduelle significative de PMMA, que le protocole « DMSO » modifie les structures chimiques sur une zone superficielle et que le protocole de traitement plasma à base d'un mélange de gaz CO-H<sub>2</sub> a permis une élimination sélective du PMMA. De plus, ce dernier protocole pourrait s'avérer pertinent pour retirer la couche de neutralisation PS-*r*-PMMA, inaccessible dans les protocoles de gravure par voie humide, mais ce dernier point reste à confirmer.

### IV.3. Caractérisation de dispositifs OLED et de leurs encapsulations

Comme discuté en I.1.3, parmi les problèmes de dégradation observés dans les dispositifs de l'électronique organique, celui lié à l'action des gaz oxydants de l'atmosphère ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) est un mécanisme prépondérant. C'est en particulier le cas pour les parties organiques de systèmes multicouches comme les OLED [16]. Comme présenté en II.13, ces dispositifs contiennent des couches organiques mais aussi des couches inorganiques. Leur analyse par profil en profondeur ToF-SIMS ainsi que l'analyse de systèmes d'encapsulation (inorganique) en surface de parties organiques pose une réelle difficulté analytique et peu de données existent sur la performance du canon ionique à clusters d'argon dans un tel contexte.

Dans un premier temps, nous développerons un protocole d'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur pour l'étude des empilements hybrides inorganique/organique. Nous nous intéresserons ensuite à traiter deux applications : celle de l'encapsulation (couche barrière inorganique) d'un système modèle constitué d'une simple couche organique dont nous étudions le vieillissement et celle de l'analyse d'une diode blanche de type OLED. Les différents échantillons analysés sont décrits en II.1.3.

#### IV.3.1. Profil en profondeur d'un empilement inorganique/organique

Vu la nature des dispositifs actuellement en développement en électronique organique, l'étude d'empilements hybrides inorganique/organique est incontournable. Or, comme discuté en I.3.3, la pulvérisation avec un canon ionique à clusters d'argon est avant tout mise en avant pour l'analyse moléculaire des matériaux organiques dans le cadre de profils en profondeur. Par contre, des effets indésirables ont été notés lors de la pulvérisation d'interface organique/inorganique principalement dû au taux de pulvérisation des matériaux organiques en comparaison aux matériaux inorganiques [17]. Dans ce qui suit, un protocole d'analyse des empilements hybrides sera proposé puis appliqué à un cas réel (diodes organiques blanches).

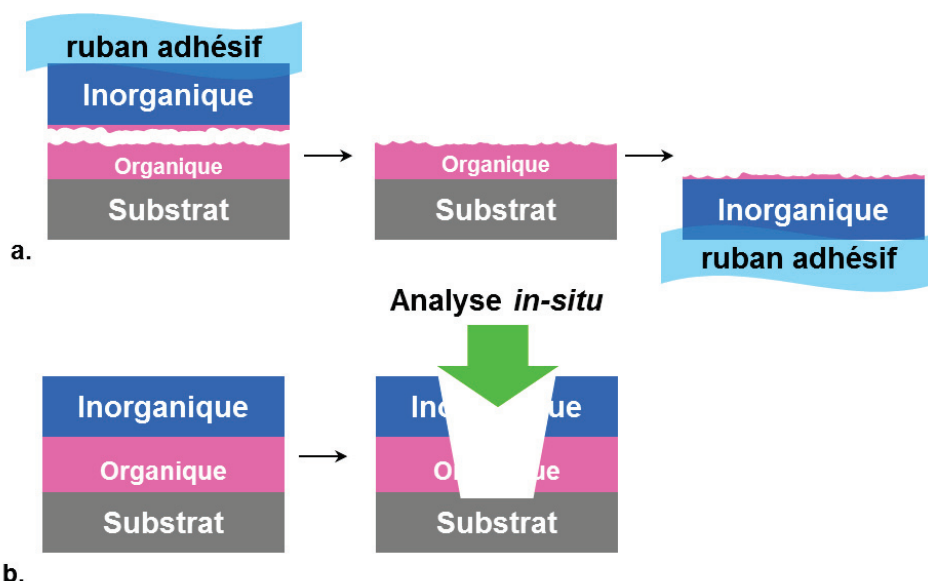


Figure IV.40. Protocoles d'analyse d'un empilement inorganique/organique par profil en profondeur ToF-SIMS : (a) en utilisant une préparation spécifique d'échantillon et (b) en analysant l'empilement *in situ*

Le profil en profondeur d'un empilement inorganique/organique peut être envisagé suivant deux approches tel qu'illustré en figure IV.40.

La première approche est fréquemment utilisée et a montré des résultats probants sur des empilements essentiellement organiques [18]. Elle consiste à retirer intégralement les couches inorganiques présentes sur la partie supérieure de l'empilement, généralement à l'aide d'un ruban adhésif (figure IV.39.a). Des effets indésirables peuvent toutefois survenir lors du retrait de la partie supérieure. En effet, le décrochage est difficile à maîtriser et peut conduire à de multiples problèmes. Tout d'abord, le décrochage peut se produire soit sur une grande partie de l'empilement, soit n'emmener qu'une faible épaisseur de la partie inorganique. En conséquence, la surface produite par le décrochage est potentiellement modifiée. De plus, une rugosité significative peut apparaître lors du décrochage. Enfin, l'exposition à l'atmosphère peut dégrader chimiquement certains matériaux organiques. Bien que rapide et facile à mettre en œuvre, cette approche soulève donc de nombreuses limites, entre autres de reproductibilité, et semble inadéquate pour l'étude de dispositifs de l'électronique organique. Bien souvent, les dispositifs sont réactifs à l'atmosphère ambiante et nécessitent donc que le retrait de la partie inorganique ait lieu dans une boîte à gants. Par ailleurs, lorsque la méthode est testée sur un empilement comme une OLED blanche (voir II.1.3), les résultats ont montré des retraits à différents endroits de l'empilement.

La seconde approche repose sur une analyse *in situ* et apparaît a priori davantage adaptée pour l'analyse d'empilements hybrides (pas de préparation nécessaire). Nous avons cherché à la mettre en œuvre en proposant une approche classique (un seul canon ionique pour le profil de l'ensemble de l'échantillon) mais aussi une démarche plus originale basée sur l'utilisation de plusieurs canons ioniques et de diverses combinaisons de ceux-ci. Ces approches sont résumées en Figure IV.41 et sont détaillées par la suite.

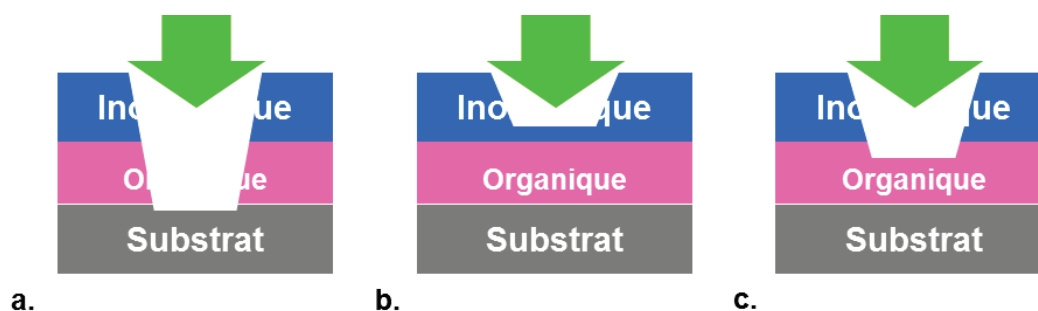


Figure IV.41. Description des approches d'analyse *in situ* d'un empilement inorganique/organique: (a) analyse de l'empilement complet avec un seul canon ionique, (b) arrêt et commutation des canons ioniques avant l'interface inorganique/organique, (c) arrêt et commutation des canons ioniques après l'interface inorganique/organique

La première proposition est l'approche classique consistant à utiliser un seul canon ionique pour la pulvérisation. Trois canons ioniques ont été comparés lors d'analyses sur un empilement modèle Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlQ<sub>3</sub> : Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup> et Cs<sup>+</sup>.

#### IV.3.1.a. Profil en profondeur avec un seul canon ionique

Pour les différents profils en profondeur réalisés avec un seul canon ionique, les mêmes ions secondaires ont été identifiés comme signature caractéristique de l'empilement Si/AlQ<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les analyses préliminaires nous ont amené à privilégier des profils en mode négatif. Les ions secondaires Si<sup>-</sup> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> sont caractéristiques respectivement du silicium et de la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dont l'épaisseur a été mesurée par micro balance à quartz à 20 nm). L'ion secondaire de type fragment CN<sup>-</sup> et l'ion secondaire moléculaire C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sup>-</sup> sont spécifiques de la couche d'AlQ<sub>3</sub> (d'épaisseur 100 nm). L'ion secondaire CN<sup>-</sup> permettra de suivre le signal d'AlQ<sub>3</sub> si la fragmentation est élevée. L'ion secondaire OH<sup>-</sup> a été choisi afin d'identifier l'humidité dans l'empilement et sera notamment utilisé dans la section suivante pour étudier l'encapsulation de la couche AlQ<sub>3</sub>. La nature électronégative des éléments analysés a nécessité des profils en mode négatif.

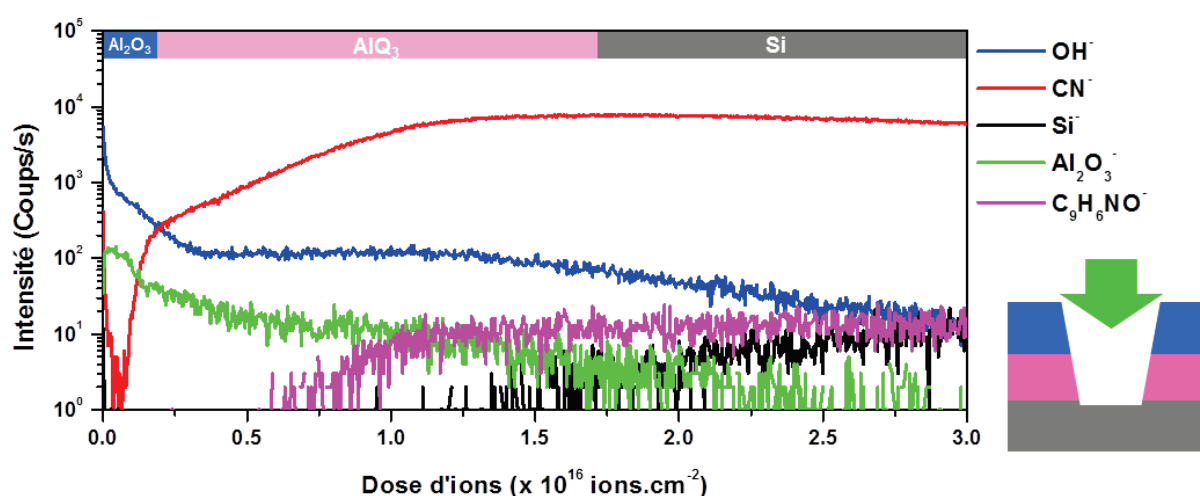


Figure IV.42. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup> à 10 keV d'un film AlQ<sub>3</sub> (épaisseur de 100 nm mesurée par micro balance à quartz) encapsulé avec une barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (épaisseur de 25 nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'empilement AlQ<sub>3</sub> encapsulé par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur un substrat silicium ainsi que l'approche *in situ*

Le profil en profondeur en figure IV.42 est le résultat d'une analyse utilisant le seul canon ionique de pulvérisation à clusters d'argon. Les conditions du canon d'ions à cluster d'argon sont celles qui ont montré les meilleurs résultats sur un film  $\text{AlQ}_3$  (voir IV.4.2.a). La figure IV.42 montre que les ions secondaires spécifiques de chaque couche sont détectés en profondeur et qu'il est impossible de distinguer l'interface entre le substrat et la couche d' $\text{AlQ}_3$ . Ces observations semblent dues à la création d'une rugosité induite par l'accumulation de l'endommagement due au faisceau d'analyse bismuth en raison du faible taux de pulvérisation des ions à cluster d'argon sur les matériaux inorganiques [3]. Bien qu'adapté pour la pulvérisation de matériaux organiques, le canon ionique à clusters d'argon apparaît inapproprié, comme source de pulvérisation, pour un profil en profondeur d'empilement inorganique/organique. Nous avons alors mis en place une comparaison avec des canons ioniques monoatomiques qui ont déjà démontré être utilisables pour le profil en profondeur de tous types de matériaux, sans toutefois permettre de conserver en toutes conditions une information moléculaire [19].

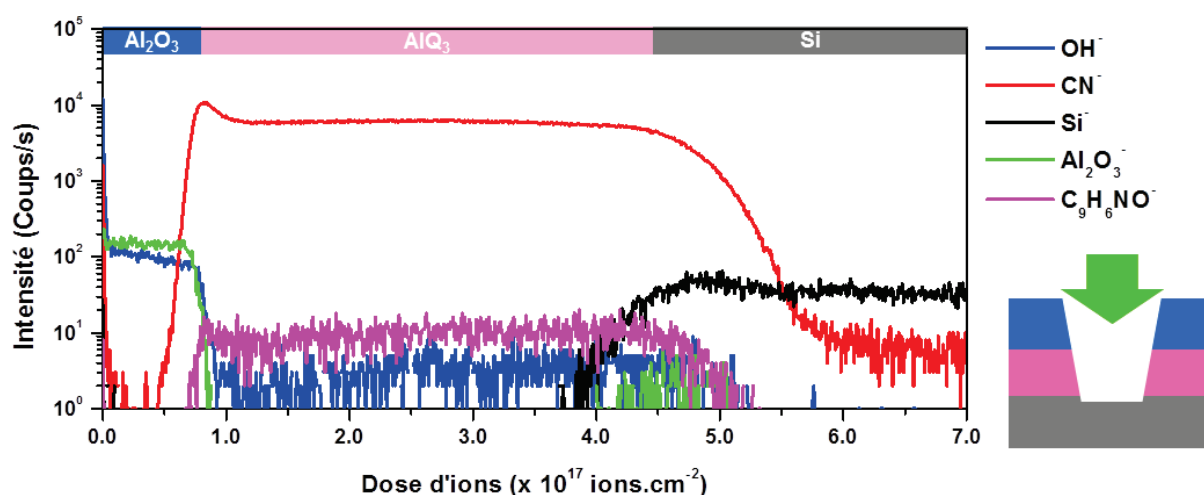


Figure IV.43 Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon  $\text{Xe}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  (épaisseur de 100 nm mesurée par micro balance à quartz) encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (épaisseur de 25 nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'empilement  $\text{AlQ}_3$  encapsulé par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur un substrat silicium ainsi que l'approche *in situ*

Bien qu'adapté pour l'étude de matériaux organiques [20], l'utilisation de la très basse énergie (150-500 eV) ne semble pas adéquate lorsqu'une couche inorganique est présente sur la partie supérieure de l'empilement. De plus, le profil en profondeur à très basse énergie a montré des limites, notamment une diminution significative du signal moléculaire [19]. Dans le cas du xénon, le gain d'information est minime car les rendements d'ionisation des matériaux inorganiques est relativement faible comme le montre le profil en profondeur illustré en figure IV.43.

Le profil en profondeur en figure IV.43 est le résultat d'une analyse de l'empilement modèle  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlQ}_3$  en utilisant un canon ionique de pulvérisation  $\text{Xe}^+$  (1 keV). Il montre une meilleure définition des couches de l'empilement en comparaison avec le profil en figure IV.42. Néanmoins, l'intensité de l'ion secondaire moléculaire spécifique de la molécule  $\text{AlQ}_3$

est très faible. De par cette information moléculaire très limitée, le canon ionique  $\text{Xe}^+$  ne semble pas être le canon ionique de pulvérisation le plus pertinent pour l'analyse en profondeur de ce type d'empilement inorganique/organique.

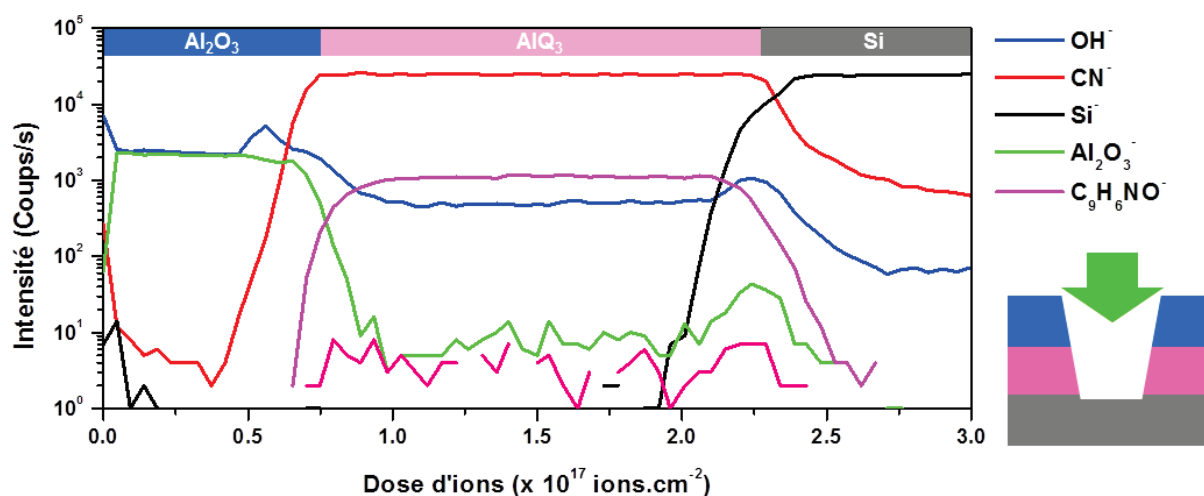


Figure IV.44. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  (épaisseur de 100 nm mesurée par micro balance à quartz) encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (épaisseur de 25 nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'empilement  $\text{AlQ}_3$  encapsulé par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur un substrat silicium ainsi que l'approche *in situ*

De même que pour le xénon, l'utilisation de la pulvérisation césium à très basse énergie (150-500 eV) est davantage adaptée pour l'étude de matériaux organiques. Néanmoins, le profil en profondeur à très basse énergie césium n'a pas montré de résultats probants.

La figure IV.44 montre le profil en profondeur par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  (1 keV) de l'empilement modèle  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlQ}_3$ . Les ions secondaires caractéristiques de chacune des couches décrivent précisément les différentes parties de l'empilement. Bien que la couche organique soit identifiée ici via un ion secondaire correspondant à un fragment de la molécule ( $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$ ) et non plus via l'ion moléculaire, cela reste un ion secondaire suffisamment spécifique. A noter également que les ions secondaires  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  et  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$  permettent d'identifier l'interface inorganique/organique et que l'ion secondaire  $\text{OH}^-$  varie juste avant l'interface entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{AlQ}_3$ . Cette dernière observation correspond en partie à une localisation spécifique de l'humidité dans la couche barrière.

Le canon ionique  $\text{Cs}^+$  offre le meilleur compromis comme canon ionique de pulvérisation pour l'analyse en profondeur d'un empilement inorganique/organique. Malgré la fragmentation plus importante liée à l'utilisation d'ions primaires monoatomiques, l'information obtenue a permis de caractériser de manière satisfaisante l'interface  $\text{AlQ}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

L'approche consistant à utiliser un seul type de canon ionique comme source de pulvérisation a mis en évidence que le canon ionique  $\text{Cs}^+$  est bien adapté pour l'analyse en profondeur d'un empilement inorganique/organique du type du modèle étudié. Ce résultat apparaît cohérent avec la littérature car ce type de canon a déjà été identifié comme pertinent pour l'étude de certains matériaux organiques [19]. Dans le cas présent, le résultat obtenu avec

la pulvérisation  $\text{Cs}^+$  (1 keV) a montré des profils en profondeur plus pertinents que ceux obtenus avec la pulvérisation  $\text{Ar}_n^+$  et  $\text{Xe}^+$ . Nous avons cherché à vérifier cette pertinence dans le cas d'un échantillon proche des applications actuelles, à savoir une OLED blanche décrite en II.1.3.

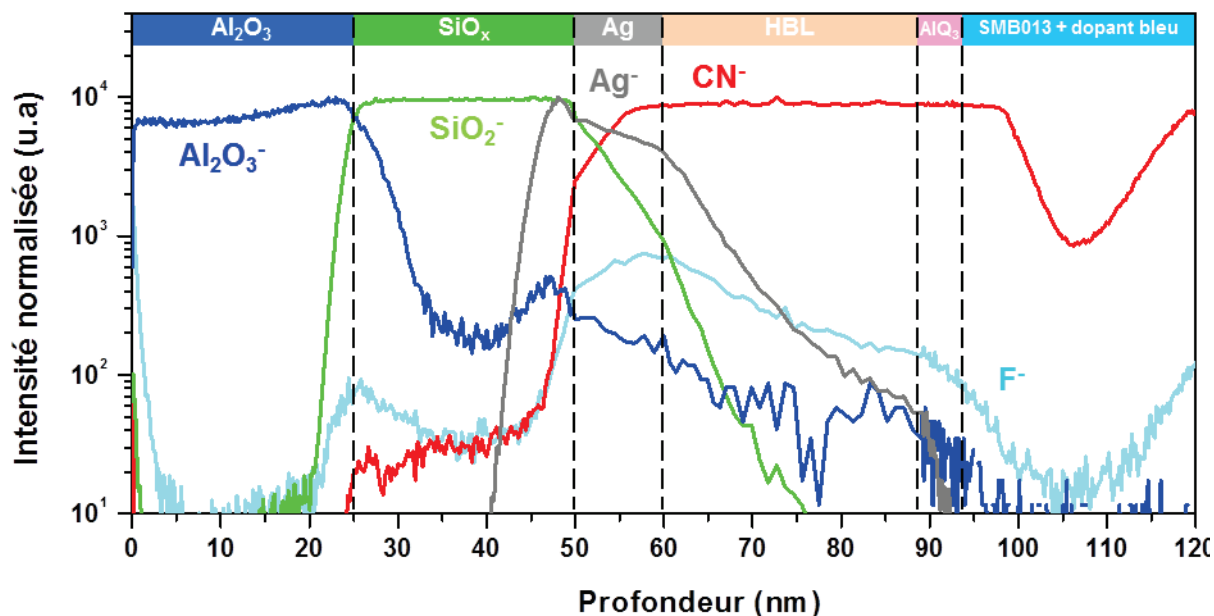


Figure IV.45. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV sur la partie supérieure d'une OLED blanche

Le profil en profondeur en figure IV.45, dont l'échelle a été effectuée suivant la méthode décrite en II.3.3, montre les limites de cette démarche. En effet, même si certains ions secondaires caractéristiques des différentes parties décrivent de manière correcte ces parties, l'empilement n'est que partiellement identifié via l'ion secondaire  $\text{CN}^-$ . En particulier, aucun ion secondaire suffisamment spécifique n'a permis de repérer la couche  $\text{AlQ}_3$ .



### IV.3.1.b. Profil en profondeur avec commutation des canons ioniques

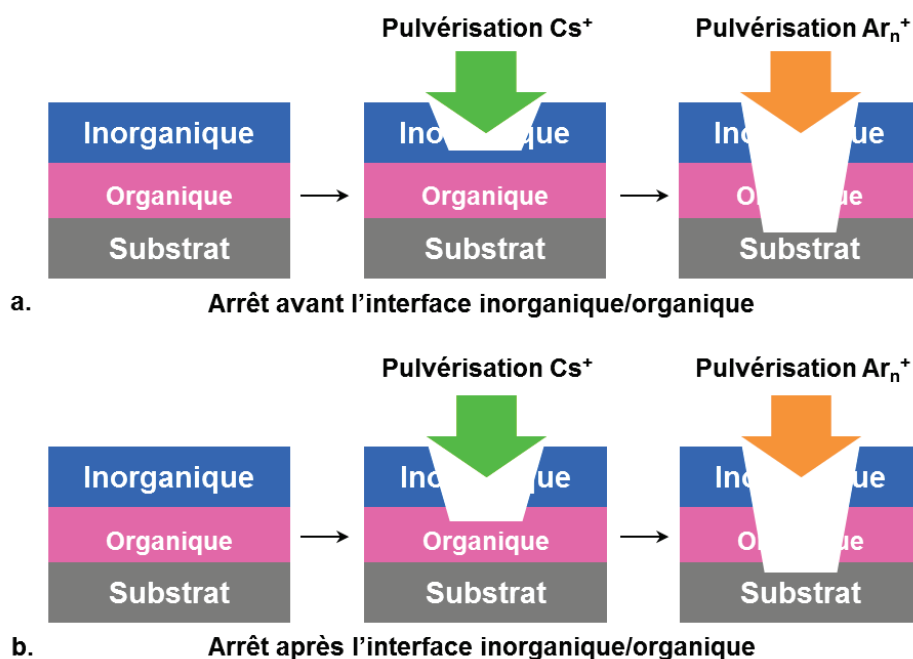


Figure IV.46. Description des étapes du protocole alternatif d'analyse *in situ* d'un empilement inorganique/organique: (a) arrêt et commutation des canons ioniques avant l'interface inorganique/organique, et (b) arrêt et commutation des canons ioniques après l'interface inorganique/organique

Dans ce contexte, nous avons envisagé un protocole alternatif pour analyser des empilements complexes de type inorganique/organique. Il consiste à permuter deux canons ioniques de pulvérisation ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ar}_{2500}^+$ ), tel que décrit en figure IV.46. Il est appliqué à nouveau sur l'empilement modèle  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlQ}_3$ .

La première étape a consisté à observer plus spécifiquement la zone de commutation des canons ioniques de pulvérisation.

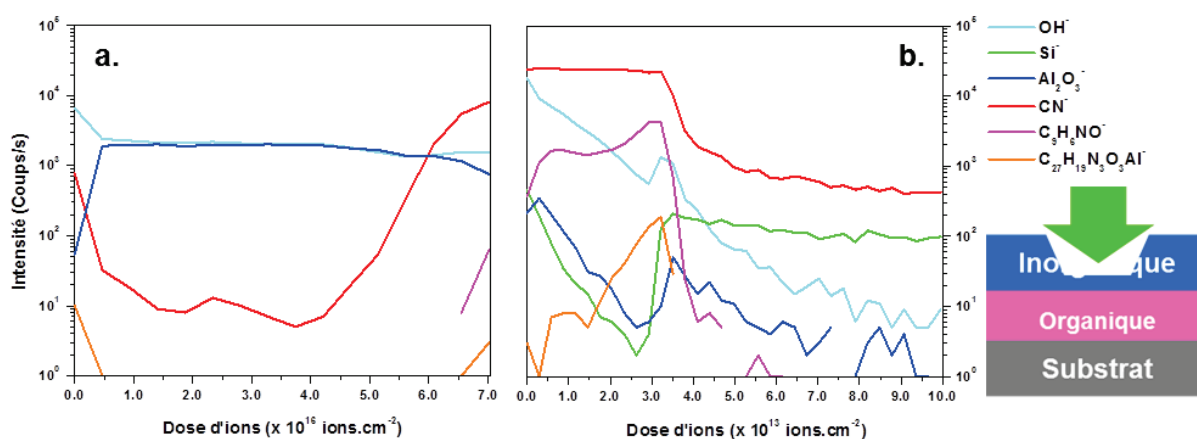


Figure IV.47. Profil en profondeur ToF-SIMS d'une partie d'un film  $\text{AlQ}_3$  (épaisseur 100 nm) encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (épaisseur 25 nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. (a) par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV et (b) par pulvérisation avec le canon  $\text{Ar}_{2500}^+$  à 10 keV après commutation des faisceaux avant l'interface inorganique/organique

La figure IV.47.a, montre le profil en profondeur obtenu avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV avec un arrêt de la pulvérisation  $\text{Cs}^+$  dans la couche inorganique. La figure IV.47.b, montre le profil en profondeur obtenu avec le canon  $\text{Ar}_{2500}^+$  à 10 keV après commutation des faisceaux  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ar}_{2500}^+$  avant l'interface inorganique/organique. La figure IV.47.b présente une quasi-préservation des intensités absolues des ions secondaires moléculaires. L'ion secondaire  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$  a une intensité absolue d'un niveau proche de celui obtenu sur un échantillon de référence  $\text{AlQ}_3$  (qui sera étudié dans la partie IV.4.2). En suivant les intensités des ions moléculaires  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$  et  $\text{AlQ}_3\text{H}^-$ , il est possible de constater une modification de la structure chimique sur une partie de la couche organique. Cette variation coïncide avec la diminution de l'intensité de l'ion secondaire  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  dans la profondeur. Cette observation résulte probablement d'une couche résiduelle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  non pulvérisée avant le changement de canons ioniques.

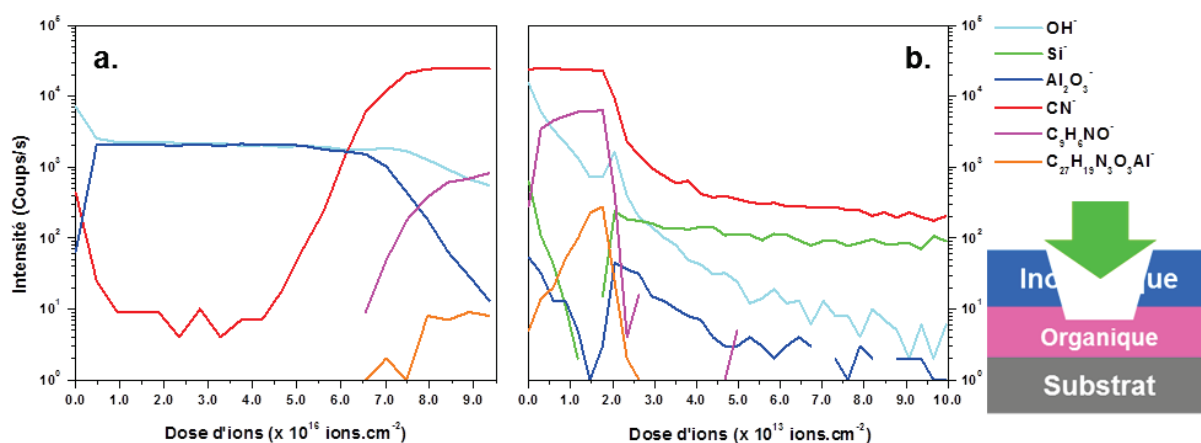


Figure IV.48. Profil en profondeur ToF-SIMS d'un film  $\text{AlQ}_3$  (épaisseur 100 nm) encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (épaisseur 25 nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. (a) par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV et (b) par pulvérisation avec le canon  $\text{Ar}_{2500}^+$  à 10 keV après commutation des canons ioniques après l'interface inorganique/organique

Afin de diminuer la modification de l'information chimique induite par la couche superficielle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  restante, une seconde analyse a été réalisée en effectuant cette fois un changement de canons ioniques après l'interface. Comme le montre la figure IV.48.b, les intensités des ions moléculaires  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$  et  $\text{AlQ}_3\text{H}^-$  sont augmentées d'un facteur compris entre 10 et 100 par rapport aux intensités acquises avec un changement de canons ioniques avant l'interface. De même, l'intensité de l'ion secondaire  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  a diminué d'un facteur 10.

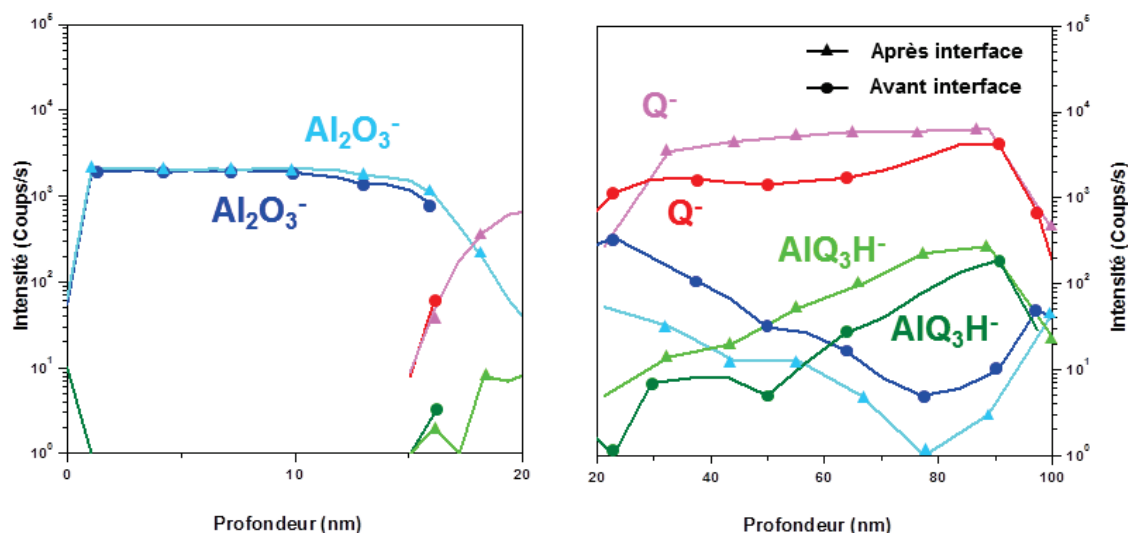


Figure IV.49. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS d'un film AlQ<sub>3</sub> (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz) encapsulé avec une barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (épaisseur 25nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium, après commutation des canons ioniques avant ou après l'interface inorganique/organique

La comparaison des profils en profondeur (figure IV.49) permet de mieux appréhender l'influence de la position de la commutation entre les canons ioniques de pulvérisation sur l'information obtenue durant l'analyse en profondeur de l'empilement modèle Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlQ<sub>3</sub>. Malgré une amélioration de la stabilité des intensités des ions secondaires lorsque la commutation a été effectuée après l'interface, l'intensité de l'ion secondaire AlQ<sub>3</sub>H<sup>-</sup> ne se stabilise qu'après 50 nm de profondeur.

Outre les effets dus aux canons ioniques de pulvérisation, l'influence du nombre d'ions bismuth implantés lors de l'acquisition de spectres a été prise en compte dans le cas du profil en profondeur avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV. Afin d'en évaluer l'importance, une analyse a été réalisée en doublant la dose d'ions bismuth lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV [21]. L'utilisation d'une dose d'ions bismuth élevée peut dégrader significativement le signal ionique et a donc une forte influence sur le profil en profondeur. Dans le cas présent, l'objectif est d'observer l'effet de la pulvérisation avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV et de l'analyse bismuth à dose d'ions plus élevée sur la suite du profil en profondeur avec le canon Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup> à 10 keV (en changeant le rapport entre le taux de pulvérisation Cs<sup>+</sup> et le taux de pulvérisation Bi<sub>3</sub><sup>+</sup>).

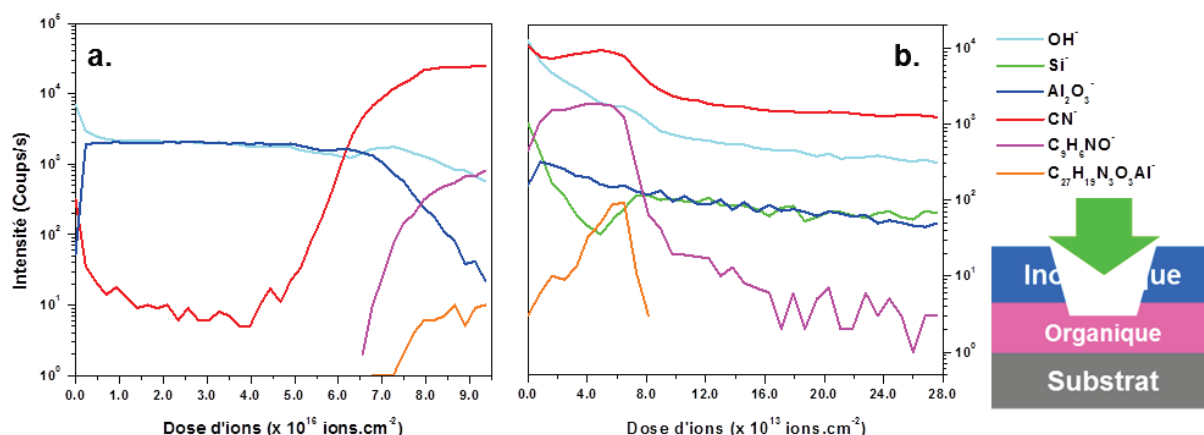


Figure IV.50. Profil en profondeur ToF-SIMS d'un film AlQ<sub>3</sub> (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz) encapsulé avec une barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (épaisseur 25nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. (a) par pulvérisation avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV et (b) par pulvérisation avec le canon Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup> à 10 keV après commutation des canons ioniques après l'interface inorganique/organique en utilisant une dose doublée d'ions bismuth (dose d'ions bismuth :  $8,74.10^{11}$  ions) lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV

Le profil en profondeur obtenu avec une dose doublée d'ions bismuth lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV montre la stabilité des intensités des ions secondaires caractéristiques. Les variations des intensités absolues des ions secondaires C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sup>-</sup> et AlQ<sub>3</sub>H<sup>-</sup> coïncident avec celles de l'analyse utilisant une dose d'ions bismuth plus faible. Néanmoins, une perte de la résolution en profondeur est identifiée via la prolongation du profil de l'ion secondaire Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>-</sup> et la réduction de l'intensité de l'ion secondaire Si<sup>-</sup>.

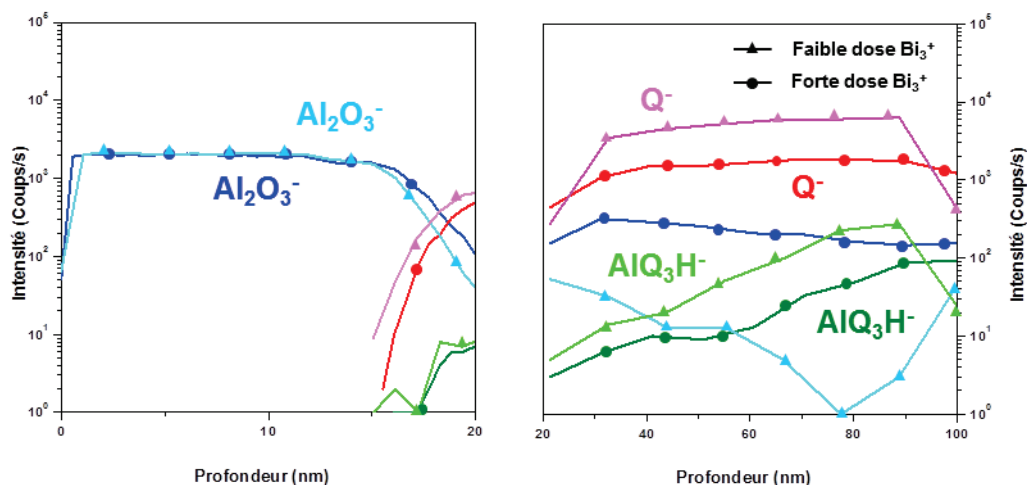


Figure IV.51. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS d'un film AlQ<sub>3</sub> (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz) encapsulé avec une barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (épaisseur 25nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium après commutation des canons ioniques après l'interface inorganique / organique, en utilisant soit une dose d'ions bismuth (dose d'ions bismuth :  $4,40.10^{11}$  ions) soit une dose d'ions bismuth doublée (dose d'ions bismuth :  $8,74.10^{11}$  ions) lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV

En comparant les deux profils en profondeur acquis avec différentes doses d'ions bismuth lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV (Figure IV.51), il est possible de noter la différence au niveau des ions secondaires  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$ . De plus, bien que l'information chimique ait été conservée, l'intensité des ions secondaires moléculaires est diminuée d'un facteur quatre lorsqu'une la dose d'ions bismuth doublée a été utilisée lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV.

En résumé, l'étude de différents protocoles d'analyse par profil en profondeur ToF-SIMS d'un empilement inorganique/organique de référence a mis en évidence que les meilleurs résultats ont été obtenus lorsque les canons ioniques de pulvérisation sont permutés après l'interface inorganique/organique. De plus, la dose d'ions bismuth lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon  $\text{Cs}^+$  de la partie inorganique a un rôle prépondérant pour l'analyse de la partie organique.

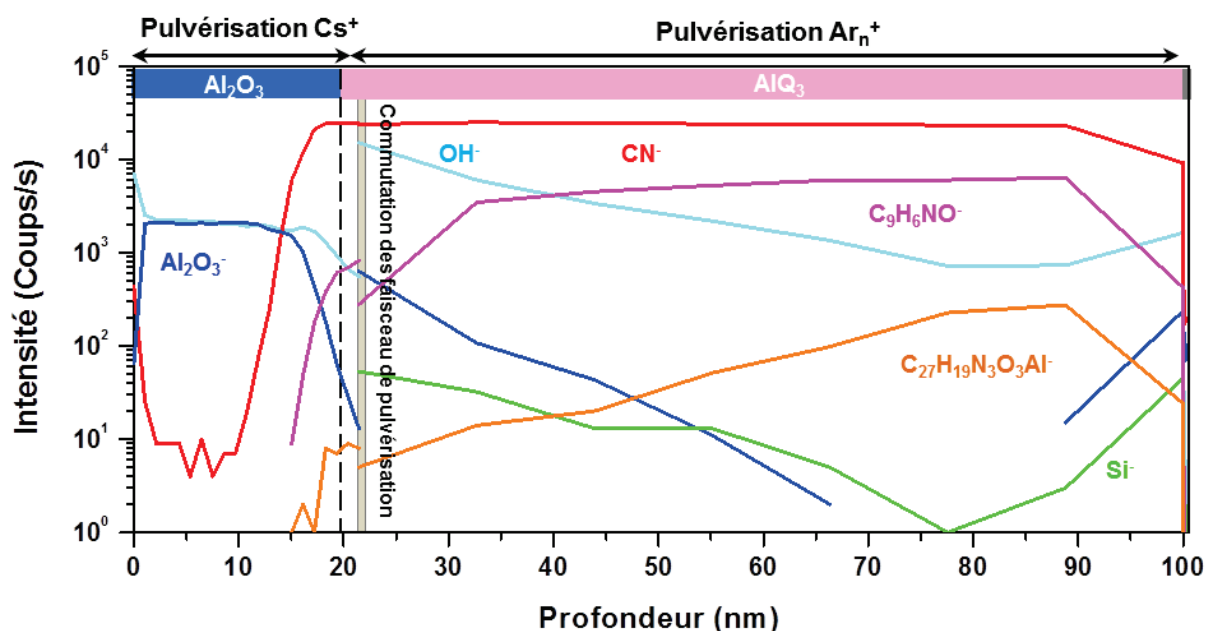


Figure IV.52. Combinaison des profils en profondeur ToF-SIMS d'un film  $\text{AlQ}_3/\text{AlQ}_3$  (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz) encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (épaisseur 25 nm mesurée par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium via le protocole d'analyse *in situ* d'un empilement inorganique/organique

Comme le montre la combinaison des profils en profondeur obtenus via le protocole *in situ* (Figure IV.52), le profil en profondeur de la partie organique est marqué par une diminution de l'information moléculaire. En particulier, l'intensité de l'ion secondaire  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  est significative sur 30 nm du film  $\text{AlQ}_3$  et l'ion moléculaire  $\text{AlQ}_3\text{H}^-$  atteint son maximum à la moitié du film  $\text{AlQ}_3$ .

Les résultats prometteurs de cette approche alternative ont ensuite été appliqués au cas de l'OLED blanche représentative d'un empilement multicouche développé actuellement dans le cadre des applications de l'électronique organique.

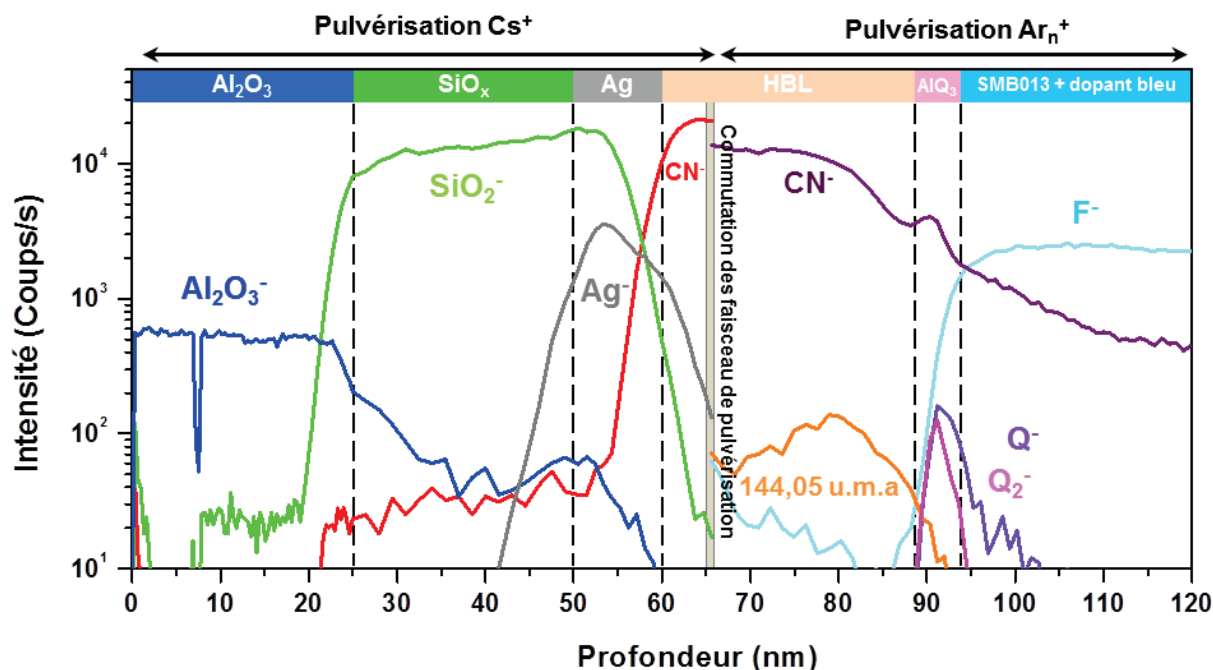


Figure IV.53. Combinaison des profils en profondeur ToF-SIMS obtenus sur une partie d'OLED blanche par le protocole d'analyse *in situ* d'empilement inorganique/organique

Le profil en profondeur obtenu pour une partie de l'OLED blanche (figure IV.53) permet d'identifier les différentes couches présentes sur la partie supérieure de la structure. La partie inorganique correspond à une encapsulation  $\text{SiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ , une électrode Ag et une partie de la couche HBL. Dans la seconde partie du profil, les ions secondaires caractéristiques des couches organiques permettent d'identifier les couches HBL,  $\text{AlQ}_3$  et la couche émettrice bleue. L'étude de la couche  $\text{AlQ}_3$  via les ions moléculaires  $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$  et  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2^-$  révèle une quasi-préservation de l'information chimique en utilisant l'approche *in situ*. De plus, l'allure de ces deux ions secondaires indique la conservation d'une bonne résolution en profondeur d'environ  $5 \pm 2$  nm. Cette valeur est comparable aux limites de résolution en profondeur atteignables avec la pulvérisation par canon ionique à clusters d'argon [22]. En effet, les travaux réalisés par A. Shard et *al.*, ont montré une meilleure résolution pour  $\text{Ar}_{1700}^+$  à 2,5 keV (soit  $5,1 \pm 0,1$  nm) sur un multicouche organique de référence [23].

## **Conclusion**

Le profil en profondeur d'empilements de type inorganique/organique étant un des principaux enjeux pour l'étude des dispositifs en développement actuel en électronique organique, nous avons étudié différentes approches. L'approche optimale pour la caractérisation d'un empilement modèle Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlQ<sub>3</sub> a été basée sur un protocole d'analyse *in situ* combinant un canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV pour l'étude de la partie inorganique et un canon ionique à clusters d'argon pour l'étude de la partie organique.

La première partie de notre étude a montré l'intérêt du canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV pour l'analyse d'empilements de type inorganique/organique. En revanche, le canon ionique à clusters d'argon seul est inapproprié pour une telle analyse. L'application à l'étude d'un dispositif OLED plus complexe a néanmoins montré les limites du canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV pour des multicouches complexes.

La seconde partie de notre étude a été consacrée à l'optimisation des conditions d'une approche *in situ*. L'influence de la dose d'ions bismuth utilisée lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV de la partie inorganique a été identifiée. De plus, l'approche *in situ* peut être appliquée dans les meilleures conditions lorsque la commutation des faisceaux est réalisée après l'interface inorganique/organique et que la dose d'ions bismuth, utilisée au préalable lors de l'acquisition de spectres dans le cas du profil en profondeur avec le canon Cs<sup>+</sup> à 1 keV de la partie inorganique, est minimisée.

Le développement de notre protocole s'est appuyé sur l'observation des profils en profondeur ToF-SIMS obtenus dans les différentes conditions. Le choix d'arrêter la pulvérisation Cs<sup>+</sup> à 1 keV dans la partie organique est essentiellement dû aux effets visibles à l'interface inorganique/organique. Lorsque le changement de canon ionique est opéré avant cette interface, une accumulation de l'endommagement due au bombardement des ions bismuth peut dégrader l'information ionique collectée dans la suite du profil en profondeur. Cet aspect explique aussi l'importance de minimiser la dose d'ions bismuth lors de la pulvérisation Cs<sup>+</sup> à 1 keV. En ajustant les paramètres de la pulvérisation Cs<sup>+</sup> à 1 keV et en changeant de canon ionique dans la partie organique, la partie restante a été préservée de l'endommagement et peut être convenablement profilée.

Finalement, cette approche optimisée a été testée sur une OLED blanche. Les résultats obtenus ont montré une préservation de l'information moléculaire en profondeur et ont affiché une résolution en profondeur de ~5 nm. Bien que ce protocole ait montré des résultats encourageants pour l'analyse de dispositifs complets, des essais réalisés sur d'autres empilements OLED n'ont pas été probants. Le changement des matériaux inorganiques présents sur la partie supérieure semble un point critique à notre approche et nécessite d'améliorer les paramètres de l'analyse ToF-SIMS pour permettre une analyse plus polyvalente.



### IV.3.2. Etude du vieillissement d'une couche AlQ<sub>3</sub> et de son encapsulation

#### IV.3.2.a. *Vieillissement de la couche émettrice AlQ<sub>3</sub>*

Comme indiqué en II.1.3, la molécule AlQ<sub>3</sub> est utilisée dans le contexte d'une couche émettrice de dispositifs OLED. A ce titre, les mécanismes de dégradation de ce composé organométallique ont déjà été étudiés [24]. De nombreuses publications ont ainsi rapporté sa photo-dégradation et ses réactions avec l'eau et/ou l'oxygène, dont l'hydrolyse [25]. Ces interactions conduisent à la formation de composés qui ne sont pas émissifs et qui agissent comme des agents d'extinction de fluorescence. Cette étude vise donc à caractériser l'effet du vieillissement d'une couche émettrice AlQ<sub>3</sub> et de comparer les résultats aux mécanismes de dégradation décrits dans la littérature.

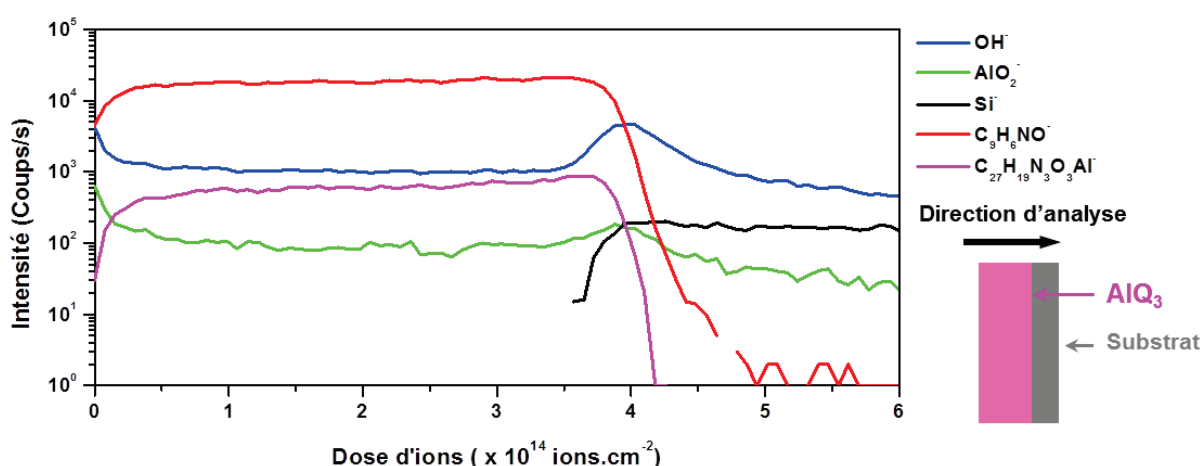


Figure IV.54. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation Ar<sub>2500</sub><sup>+</sup> à 10 keV d'un film AlQ<sub>3</sub> stocké en boîte à gants (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'empilement AlQ<sub>3</sub> sur un substrat de silicium

Dans un premier temps, un échantillon de référence d'AlQ<sub>3</sub> stocké en boîte à gants, pour le préserver des interactions avec l'atmosphère, a été analysé par profil en profondeur ToF-SIMS à l'aide du canon ionique à clusters d'argon (figure IV.54). La pulvérisation avec le canon ionique à clusters d'argon a permis de conserver l'information moléculaire à très haute masse et de détecter en particulier l'ion moléculaire (AlQ<sub>3</sub>H<sup>+</sup>) sur toute l'épaisseur de la couche. De plus, l'ensemble des ions secondaires caractéristiques de la molécule AlQ<sub>3</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>NO<sup>-</sup> (Q<sup>-</sup>) et C<sub>27</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Al<sup>+</sup> (AlQ<sub>3</sub>H<sup>+</sup>) (détectés lors d'une analyse préliminaire, non détaillée ici) présentent un profil constant dans toute l'épaisseur du film.

Une couche d'AlQ<sub>3</sub> a ensuite été exposée durant 6 mois à l'atmosphère du laboratoire, à savoir 22°C/ 50% RH, puis a été analysée par profil en profondeur ToF-SIMS à l'aide du canon ionique à clusters d'argon (figure IV.55).

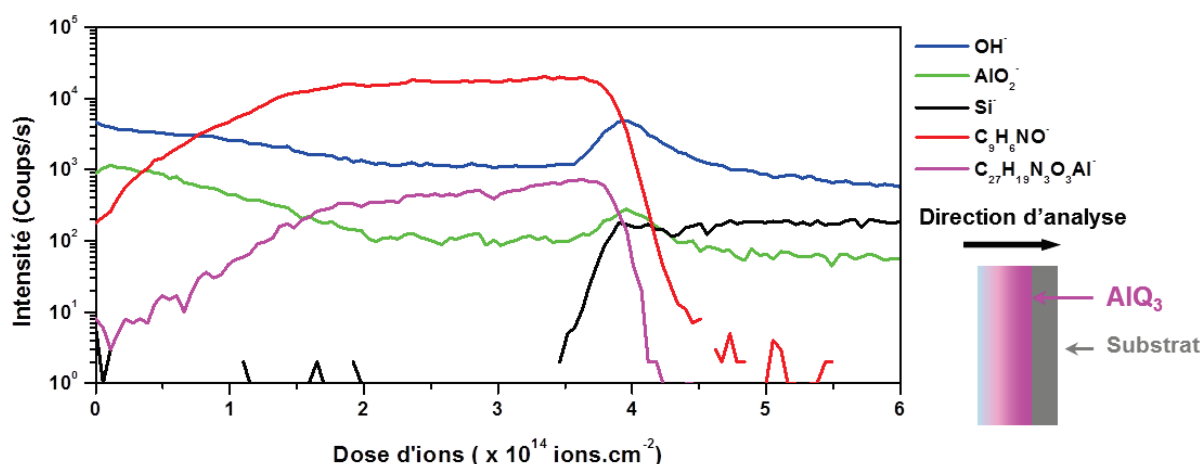


Figure IV.55. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu avec la pulvérisation  $\text{Ar}_{2500}^+$  à 10 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  exposé 6 mois à l'atmosphère ambiante (22°C/50%RH) (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium. Le schéma dans le coin en bas à droite décrit l'empilement  $\text{AlQ}_3$  sur un substrat de silicium

La réaction d'hydrolyse de l' $\text{AlQ}_3$  a été identifiée par J.E. Knox *et al.* [24] et est représentée en figure IV.56.

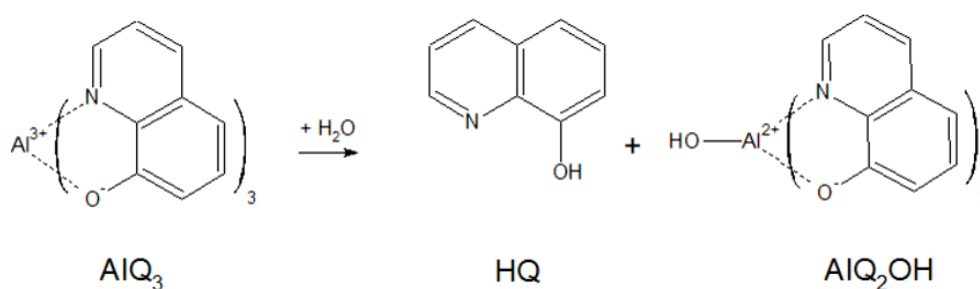


Figure IV.56. Réaction d'hydrolyse de la molécule  $\text{AlQ}_3$  [24]

Le profil en profondeur en figure IV.55 confirme un effet des gaz oxydants de l'atmosphère et de l'humidité sur le film  $\text{AlQ}_3$ . Aucun ion moléculaire des structures proposées en figure IV.56 ( $\text{HQ}^-$  et  $\text{AlQ}_2\text{OH}^-$ ) n'a été détecté mais les ions moléculaires ne sont pas nécessairement toujours détectés en ToF-SIMS (mécanismes de décapage et d'ionisation complexes) comme il a été discuté en I.3.2. La dégradation par oxydation a été davantage détectée via l'augmentation de l'intensité des ions secondaires  $\text{OH}^-$  et  $\text{AlO}_2^-$ . Ces ions sont potentiellement issus de la fragmentation des molécules  $\text{AlQ}_2\text{OH}$  et  $\text{HQ}$ , tel que proposé (parmi d'autres possibilités) en figure IV.56.

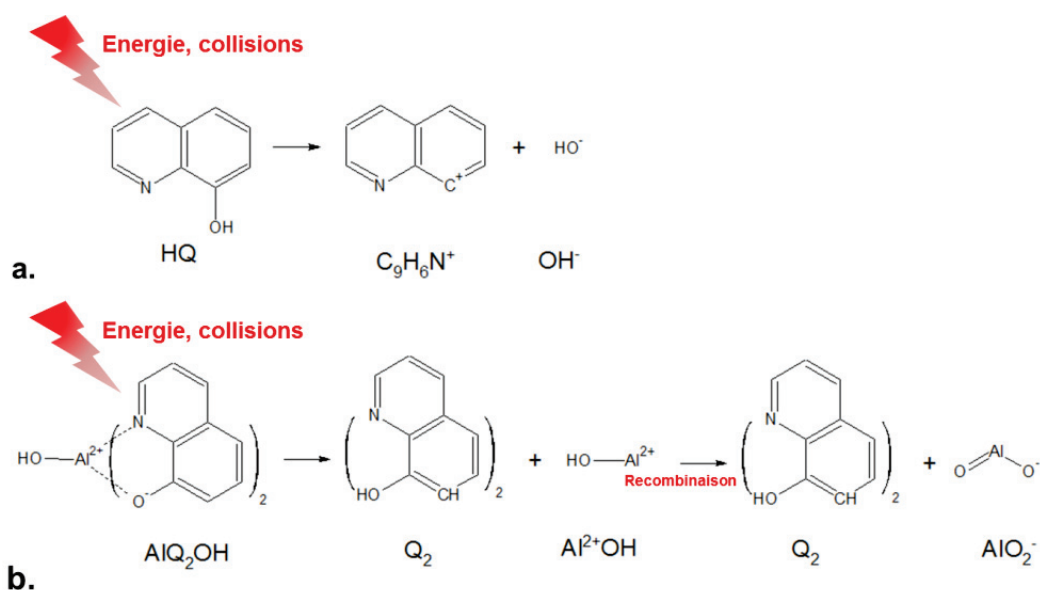


Figure IV.57. Réactions possibles de fragmentation des produits de l'hydrolyse d'AlQ<sub>3</sub> sous le bombardement ionique

Comme proposé en figure IV.57.a, les ions  $OH^-$  pourraient en partie provenir de la fragmentation de la molécule HQ. La formation de l'ion  $AlO_2^-$  pourrait être le sous-produit de la fragmentation de la molécule  $AlQ_2OH$  et de la recombinaison du fragment  $AlOH^{2+}$  avec un ion  $O^-$  tel que schématisé en figure IV.57.b.

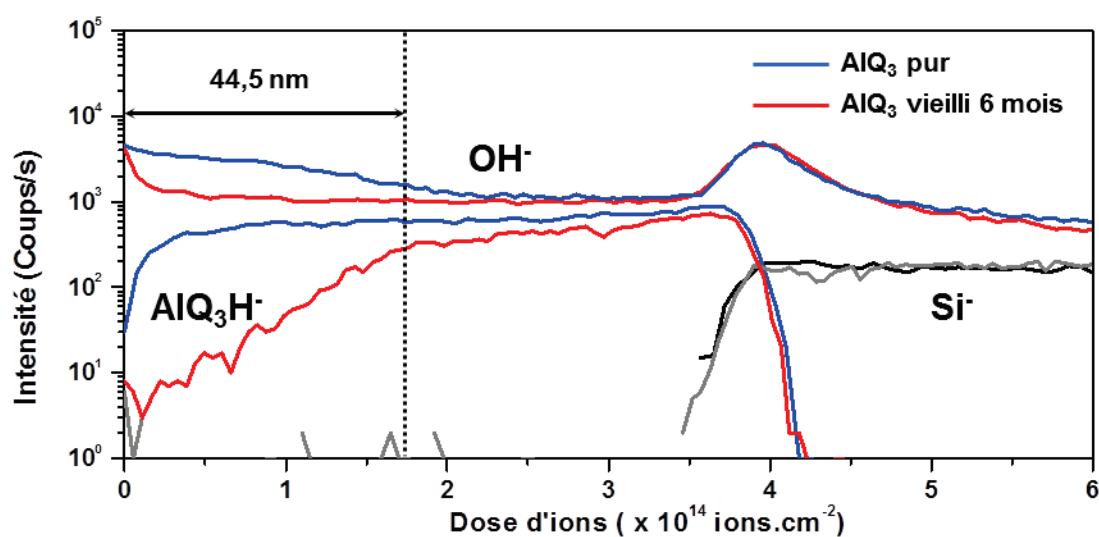


Figure IV.58. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS obtenus sur un film AlQ<sub>3</sub> respectivement stocké en boîte à gants (bleu) et exposé 6 mois à l'atmosphère ambiante (22°C/50%RH) (rouge) (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

La comparaison des deux analyses précédentes en figure IV.58 permet d'estimer le volume du matériau modifié par l'exposition à l'atmosphère, soit une épaisseur de ~44 nm.

### ***IV.3.2.b. Evaluation de l'encapsulation de la couche AlQ<sub>3</sub>***

Afin de développer l'intégration des matériaux organiques dans la nouvelle génération d'OLED, il est nécessaire de pallier les effets des gaz oxydants de l'atmosphère (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) [16]. Par ailleurs, d'autres couches des dispositifs, comme les oxydes métalliques et les couches métalliques (électrodes), sont sensibles à des phénomènes de corrosion. Pour répondre à ces contraintes, les dispositifs sont généralement encapsulés. L'encapsulation est constituée de matériaux possédant des propriétés barrières aux gaz et permet ainsi d'améliorer la durée de vie du dispositif.

Dans cette étude, deux types de barrières ont été comparés. La première est une couche d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a priori exempte de défauts. Ce matériau possède une excellente transmission de la lumière dans le domaine du visible et est considéré comme une barrière aux gaz oxydants de l'atmosphère [26]. Cette barrière simple couche sera comparée à la combinaison de la couche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec à sa surface une couche de silice (SiO<sub>2</sub>). L'ajout d'une couche de silice a pour objectif d'améliorer l'efficacité de la barrière et donc d'accroître la durée de vie de la partie organique [27]. Ce revêtement a plus précisément pour rôle d'empêcher la condensation de l'eau sur la surface hydro-réactive d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, cette couche déposée par e-beam (voir II.1.3) est caractérisée par un faible coût de fabrication.

Afin d'obtenir le meilleur compromis possible pour l'analyse de dispositifs comprenant des parties inorganiques et organiques et en particulier pour bien caractériser les interfaces entre ces matériaux, les profils en profondeur ont été réalisés avec un canon ionique Cs<sup>+</sup> à 1 keV. Ce choix a été précédemment démontré dans la partie consacrée au développement d'un protocole pour le profil en profondeur d'un empilement inorganique/organique (voir IV.4.1.). L'étude s'intéresse tout d'abord à observer l'effet d'un vieillissement accéléré, respectivement de 521 heures et de 2003 heures sur des empilements Si/AlQ<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Si/AlQ<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. La durée de vieillissement appliquée à chacun des empilements correspond à la durée nécessaire pour constater une chute de la fluorescence et donc la dégradation du film AlQ<sub>3</sub>.

Une comparaison des résultats sera ensuite réalisée afin d'évaluer qualitativement la différence de performance entre les deux types de couche barrière.

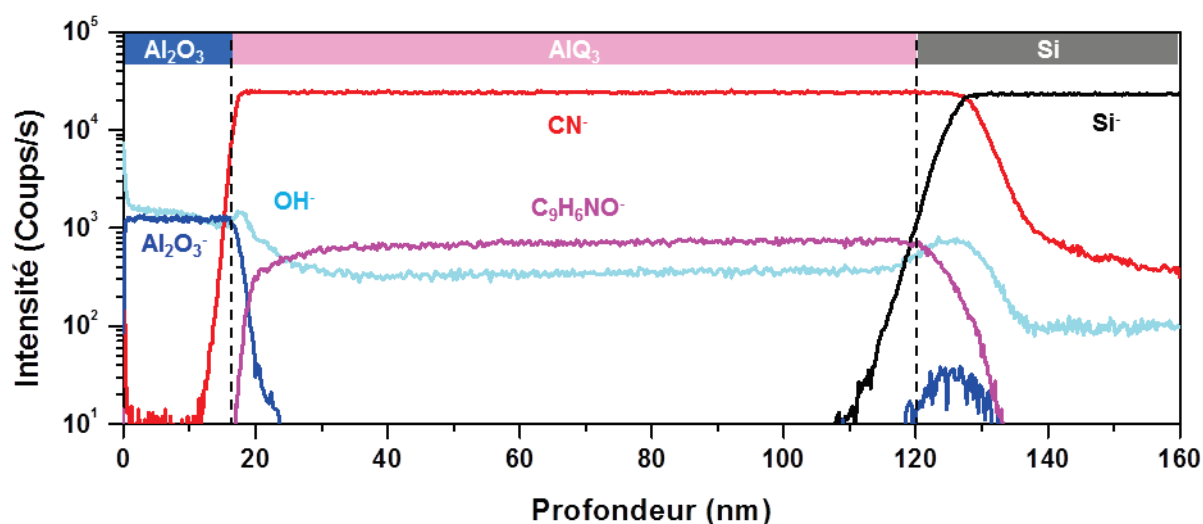


Figure IV.59. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après un stockage à l'atmosphère ambiante ( $22^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ ) (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

Le profil en profondeur de l'échantillon  $\text{Si}/\text{AlQ}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  conservé à  $22^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$  pendant 6 mois, présenté en figure IV.59, montre peu de variation des intensités absolues des ions secondaires caractéristiques pour chacune des couches qui composent l'empilement. Celui-ci semble donc a priori parfaitement protégé des effets de dégradation dus aux gaz oxydants de l'atmosphère ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Le pic d' $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  visible à l'interface peut provenir d'une exaltation de l'ionisation due à la présence de l'oxyde de silicium (effet de matrice) ou à une interférence en masse d'un composé à base de silicium.

En parallèle, un second échantillon  $\text{Si}/\text{AlQ}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  a été soumis à des conditions accélérées de vieillissement ( $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$  durant 521 heures, voir II.1.3) puis soumis au profil en profondeur à nouveau réalisé avec un canon ionique  $\text{Cs}^+$  1 keV (figure IV.60).

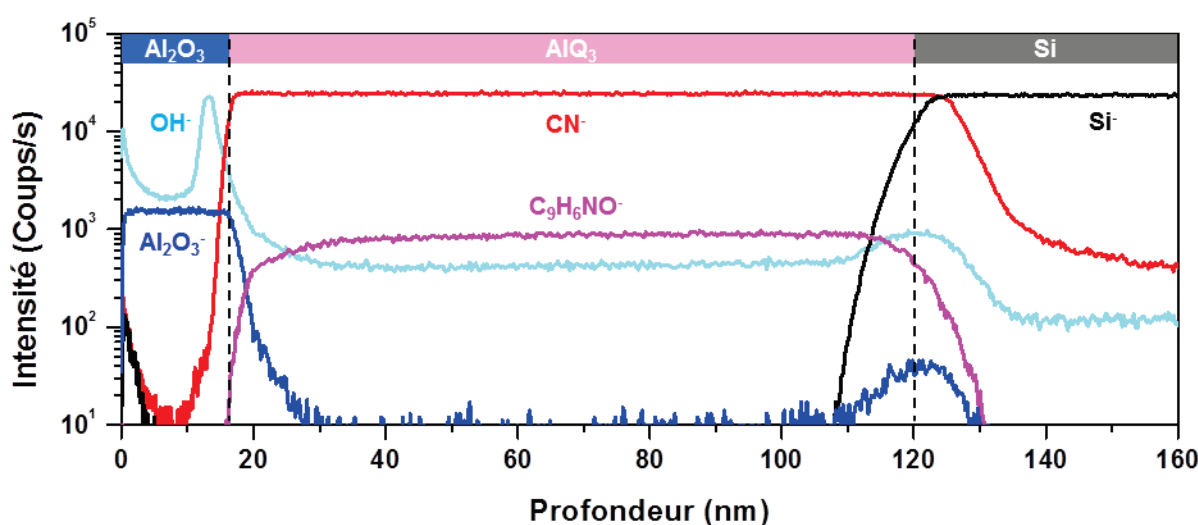


Figure IV.60. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après un vieillissement accéléré à  $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$  durant 521 heures (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

Le résultat obtenu sur l'échantillon vieilli fait apparaître une intensité absolue très élevée pour les ions secondaires  $\text{OH}^-$  à l'interface  $\text{AlQ}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . L'eau diffuse dans la couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui joue son rôle de barrière et qui limite la propagation de l'eau dans la couche organique.

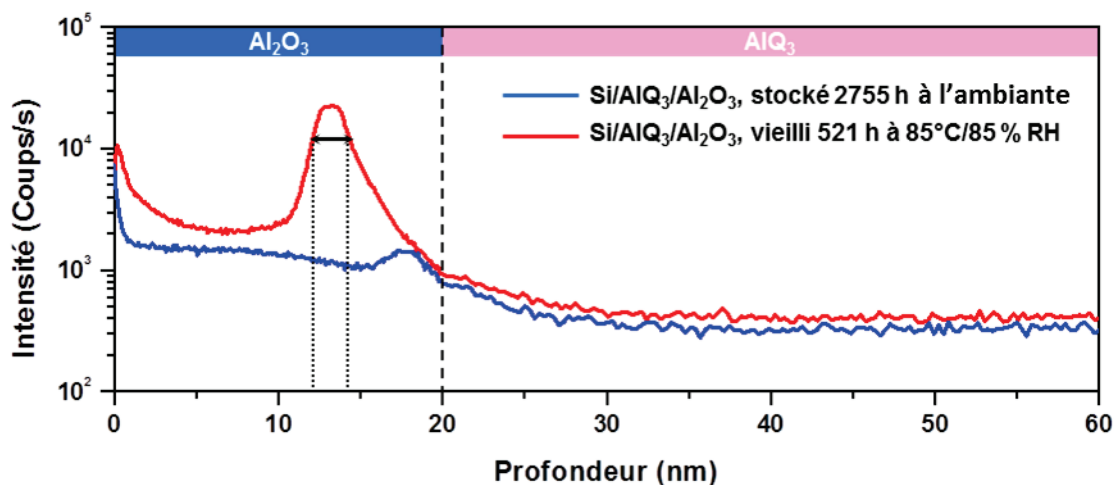


Figure IV.6132. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS obtenus par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soit après un stockage à l'atmosphère ambiante ( $22^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ ) (bleu) soit après un vieillissement accéléré à  $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$  durant 521 heures (rouge) (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

La comparaison des profils pour les ions secondaires  $\text{OH}^-$  obtenus durant l'analyse par profil en profondeur des échantillons conservés 6 mois après un stockage dans l'atmosphère ambiante ( $22^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ ) et vieilli dans des conditions accélérées ( $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$  durant 521 heures, voir II.1.3) a permis d'établir le volume dégradé par la diffusion de l'eau, soit  $\sim 18 \mu\text{m}^3$ . Le calcul du volume dégradé a été effectué à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{\text{dégradé}} = S_{\text{analysée}} \cdot e_{\text{dégradé}} \quad (\text{Eq. IV.3})$$

En mesurant la largeur à mi-hauteur du pic  $\text{OH}^-$ , soit  $\sim 2 \text{ nm}$ , on obtient le volume dégradé est calculé comme suit :

$$V_{\text{dégradé}} = (90)^2 \cdot 0,0022 = 17,98 \mu\text{m}^3 \quad (\text{Eq. IV.4})$$

Soit une vitesse de diffusion de l'humidité de  $\sim 3,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour une simple encapsulation.

La valeur du volume dégradé correspond au volume caractérisé par ToF-SIMS. Cela permet d'estimer la fraction de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifiée lorsque l'échantillon a subi un vieillissement prolongé à une forte humidité et une haute température ( $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$  durant 521 heures), soit 11% de la couche en considérant un volume analysé d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $162 \mu\text{m}^3$ .

Afin d'améliorer encore la durée de vie des dispositifs organiques, une couche de  $\text{SiO}_2$  d'épaisseur égale à 25 nm a été déposée sur l'empilement caractérisé ci-dessus.

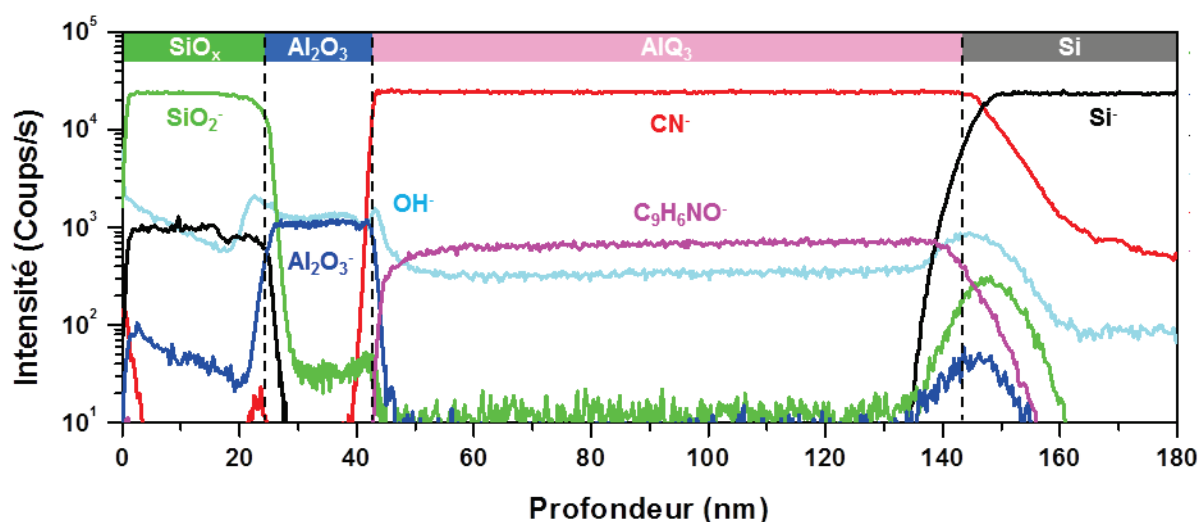


Figure IV.62. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$  après un stockage à l'atmosphère ambiante ( $22^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ ) (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

Le profil en profondeur de l'échantillon  $\text{Si}/\text{AlQ}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  conservé à  $22^\circ\text{C}/50\%\text{RH}$ , présenté en figure IV.62, montre peu de variation des intensités des ions secondaires caractéristiques pour chacune des couches qui composent l'empilement. Tout comme la simple barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et donc sans surprise, la double barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  semble elle aussi bien protéger l'empilement des effets de dégradation dus aux gaz oxydants de l'atmosphère ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

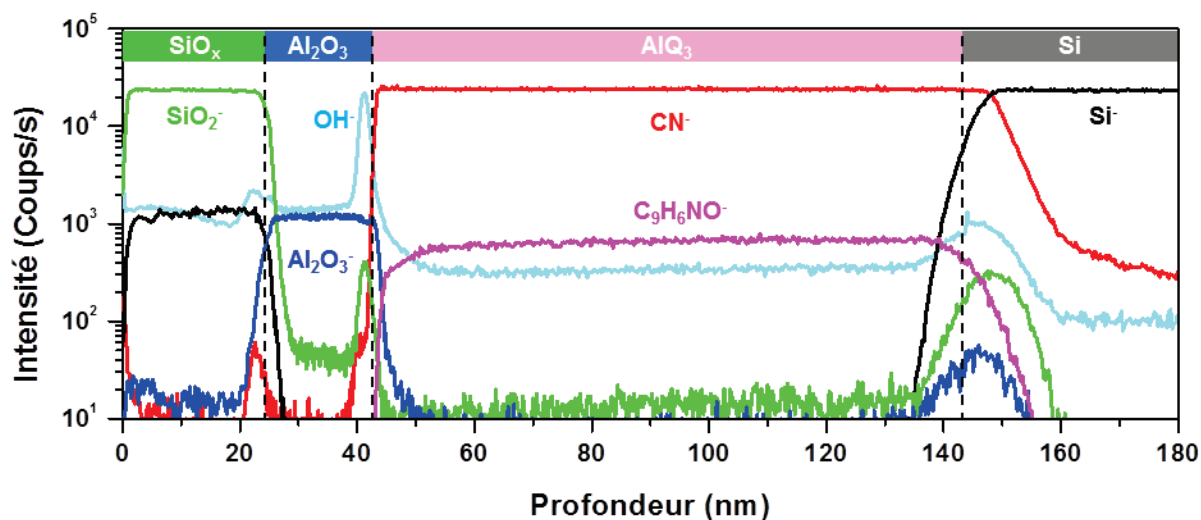


Figure IV.63. Profil en profondeur ToF-SIMS obtenu par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$  après un vieillissement accéléré à  $85^\circ\text{C}/85\%\text{RH}$  durant 2003 heures (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

Le profil obtenu sur l'échantillon vieilli (figure IV.63) fait apparaître une intensité absolue très élevée pour les ions secondaires  $\text{OH}^-$  à l'interface  $\text{AlQ}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cette observation est similaire au cas de la simple barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ici, l'ajout de la couche  $\text{SiO}_2$  n'a pas pour but apporter plus de propriétés barrière mais bien de protéger la barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ce revêtement a



plus précisément pour rôle d'empêcher la condensation de l'eau sur la surface hydro-réactive d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme le montre le profil obtenu, l'intensité absolue des ions secondaires  $\text{OH}^-$  à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ne subit pas de changement notable entre les deux échantillons conservés dans des conditions différentes.

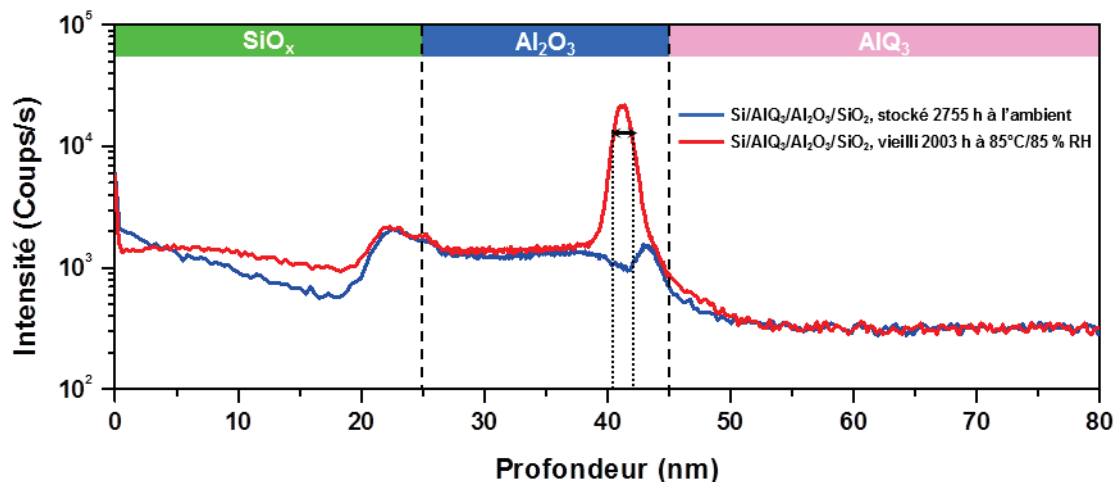


Figure IV.64. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS (ions  $\text{OH}^-$ ) obtenus par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  encapsulé avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$  soit après un stockage à l'atmosphère ambiante (22°C/50%RH) (bleu) soit après un vieillissement accéléré à 85°C/85% RH durant 2003 heures (rouge) (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

La comparaison des profils pour les ions secondaires  $\text{OH}^-$  obtenus durant l'analyse par profil en profondeur des échantillons conservés 6 mois après un stockage dans l'atmosphère ambiante (22°C/50%RH) et vieilli dans des conditions accélérées (85°C/85% RH durant 2003 heures) a permis d'établir le volume dégradé par la diffusion de l'eau dans la barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit  $\sim 13 \mu\text{m}^3$  pour un vieillissement accéléré de 2003 heures. Le calcul du volume dégradé a été effectué à l'aide de l'équation IV.1 et en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic  $\text{OH}^-$ , soit  $\sim 1,5$  nm, le volume dégradé a été calculé comme suit :

$$V_{\text{dégradé}} = (90)^2 \cdot 0,0016 = 12,96 \mu\text{m}^3 \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Soit une vitesse de diffusion de l'humidité de  $\sim 6,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour une double encapsulation.

La valeur du volume dégradé correspondant au volume caractérisé par ToF-SIMS, cela permet à nouveau d'estimer la fraction de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  modifiée lorsque l'échantillon a subi un vieillissement prolongé à une forte humidité et une haute température (85°C/85% RH durant 2003 heures), soit 8% de la couche en considérant un volume analysé d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $162 \mu\text{m}^3$ .

Bien que les durées de vieillissement ne soient pas comparables, la fraction du film d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dégradée montre une relative diminution pour la double encapsulation. En supposant que la diffusion de l'humidité dans la couche soit linéaire en fonction du temps, il est possible

de conclure que l'ajout d'une couche de  $\text{SiO}_2$  sur une simple encapsulation d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  améliore significativement la protection apportée par la couche d' $\text{AlQ}_3$ .

De plus, la zone dégradée semble plus confinée dans la double encapsulation que dans la simple encapsulation. Afin d'approfondir cette observation, une comparaison des deux profils en profondeur a été effectuée ci-après.

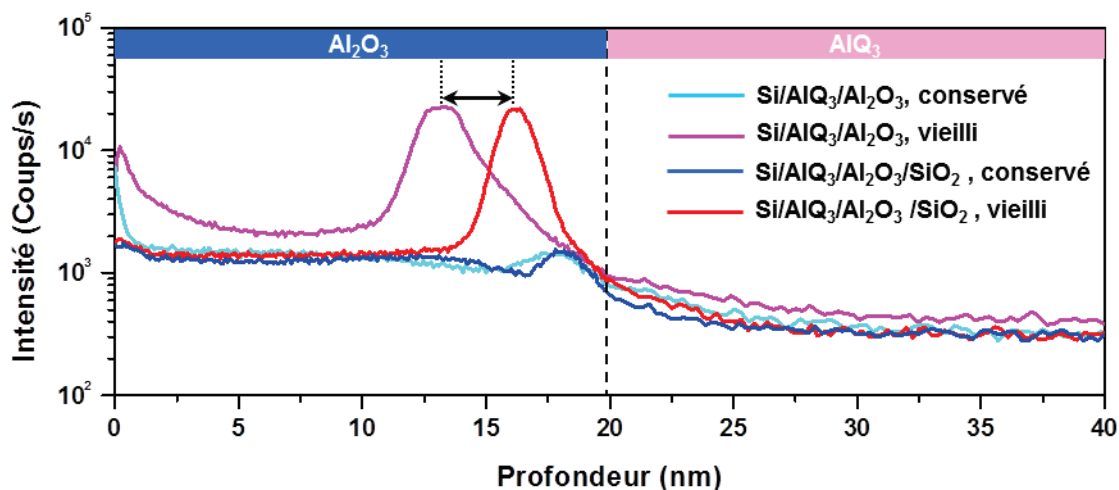


Figure IV.65. Comparaison des profils en profondeur ToF-SIMS (ions  $\text{OH}^-$ ) obtenus par pulvérisation avec le canon  $\text{Cs}^+$  à 1 keV d'un film  $\text{AlQ}_3$  encapsulé soit avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soit avec une barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_x$  puis soumis soit à un stockage à l'atmosphère ambiante (22°C/50%RH) (bleu) soit à un vieillissement accéléré à 85°C/85% RH durant 521 ou 2003 heures (rouge) (épaisseur 100 nm par micro balance à quartz), déposé sur un substrat de silicium

La comparaison des résultats pour les deux types d'encapsulation (figure IV.65) révèle un profil différent pour les ions  $\text{OH}^-$  avec uniquement un pic pour l'encapsulation bicouche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (double encapsulation) alors que le pic s'accompagne d'un niveau moyen élevé dans le cas de l'encapsulation monocouche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (simple encapsulation). La différence de position du pic peut s'expliquer par la différence de durée de vieillissement.

Ainsi, qualitativement, l'encapsulation bicouche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  confine davantage l'humidité dans un faible volume et cela apparaît comme une signature clé d'une bonne protection. En effet, l'utilisation d'une protection du type  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  a permis d'améliorer la fiabilité dans le temps des films  $\text{AlQ}_3$  comme le montrent les images de fluorescence sous une lampe UV pour un demi-wafer encapsulé avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figure IV.66.a) et un demi-wafer encapsulé avec  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (figure IV.66.b).

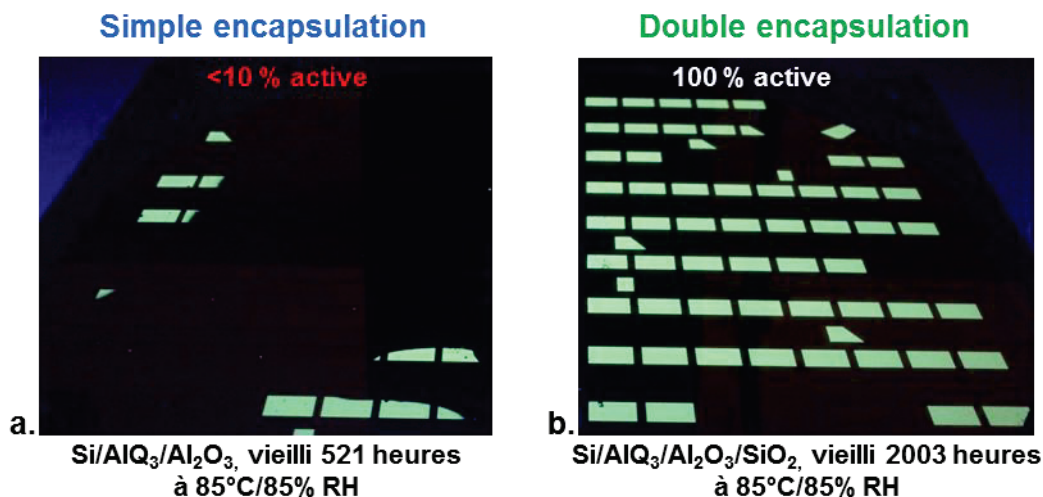


Figure IV.66. Photographie d'un demi-wafer 200 mm sous illumination UV dans le cas de (a) un empilement Si/AlQ<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vieilli à 85°C/85% RH durant 521 heures et (b) un empilement Si/AlQ<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> vieilli à 85°C/85% RH durant 2003 heures

Pour compléter ces observations, une évaluation qualitative de l'efficacité des deux barrières a été effectuée.

L'aire du signal OH<sup>-</sup> est obtenue en calculant la différence de moyenne du signal OH<sup>-</sup> dans la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre le profil en profondeur vieilli et celui conservé à l'atmosphère ambiante. Les valeurs obtenues ont ensuite été reportées dans le tableau IV.11 et la variation du signal moyen d'OH<sup>-</sup> a ensuite effectuée (voir équation IV.6).

$$\Delta OH = \frac{OH_{Al_2O_3/SiO_2} - OH_{Al_2O_3}}{OH_{Al_2O_3}} = -78 \% \quad (\text{Eq. IV.6})$$

L'aire du signal de l'ion secondaire OH<sup>-</sup> est obtenue en calculant la différence de la moyenne du signal de l'ion secondaire OH<sup>-</sup> dans la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre le profil en profondeur de l'échantillon vieilli et celui de l'échantillon conservé à l'atmosphère ambiant. Les valeurs obtenues ont ensuite été reportées dans le tableau IV.11 et la variation du signal moyen d'OH<sup>-</sup> a ensuite été calculée selon l'équation IV.4.

Le rapport des aires des volumes dégradés (mesurées sur les profils de la figure IV.65 pour l'ensemble de la couche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pondérant par la durée du vieillissement accéléré - 521 ou 2003 heures) indique une diminution d'environ 78% pour le cas de l'échantillon possédant une double encapsulation par rapport au cas de la simple encapsulation.

Par ailleurs, les valeurs de WVTR (Water Vapour Transmission Rate) pour les deux encapsulations et dans des conditions de vieillissement similaires ont également été estimées à partir de données de la littérature (voir également dans le tableau IV.11).

**Tableau IV.5. Comparaison des volumes dégradés et des valeurs du facteur WVTR (Water Vapour Transmission Rate) pour un film AlQ<sub>3</sub> encapsulé soit avec une barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> soit avec une barrière Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>x</sub>, déposé sur un substrat de silicium**

Conditions expérimentales	Si/AlQ <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 85°C/85% RH – 521 heures	Si/AlQ <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> , 85°C/85% RH – 2003 heures
WVTR (g.m <sup>-2</sup> .jour <sup>-1</sup> )	~3,7 10 <sup>-2</sup> [28]	~5,1 10 <sup>-3</sup> [29]
Aire (u.a)	~179	~815

Le rapport des valeurs des WVTR indique une diminution d'environ -86% (voir équation IV.5) et la variation entre les deux mesures de l'aire d'OH<sup>-</sup> (équation IV.4) apparaît donc cohérente malgré la différence des durées de vieillissement des échantillons.

$$\Delta WVTR = \frac{WVTR_{Al_2O_3/SiO_2} - WVTR_{Al_2O_3}}{WVTR_{Al_2O_3}} = -86,2 \% \quad (\text{Eq. IV.5})$$

Ceci confirme la pertinence du choix de cette signature ToF-SIMS pour spécifiquement suivre l'effet du taux d'humidité présent dans la barrière de l'empilement.

## **Conclusion**

L'étude du vieillissement d'une couche mince AlQ<sub>3</sub> et des propriétés des couches d'encapsulation utilisées pour allonger la durée de vie des dispositifs a permis de démontrer une nouvelle fois que l'analyse ToF-SIMS possède de nombreux avantages pour résoudre les problématiques liées aux développements actuels de l'électronique organique.

Tout d'abord, l'analyse par profil en profondeur ToF-SIMS d'une couche d'AlQ<sub>3</sub> vieillie dans l'atmosphère ambiante pendant 6 mois, a permis d'identifier des ions secondaires témoignant potentiellement d'une réaction d'hydrolyse de l'AlQ<sub>3</sub> conforme au modèle présenté dans la littérature [24].

L'utilisation de couches protectrices a ensuite été évaluée. L'analyse par profil en profondeur ToF-SIMS, réalisée dans des conditions optimisées (définies en IV.4.1) pour les structures hybrides de type inorganique/organique, a parfaitement rendu compte des différences de structure entre ces multicouches mais aussi - et surtout - a identifié la possibilité d'utiliser la signature des ions secondaires OH<sup>-</sup> pour mesurer qualitativement et semi-quantitativement l'effet du taux d'humidité présent dans la barrière. Il est apparu que dans le cas de la barrière double, la contribution est plus faible et surtout localisée. Cette amélioration est apparue cohérente avec les résultats de performance (maintien de 100% d'activité) et avec des données de la littérature (mesures WVTR).

## IV.4. Conclusion du Chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons étudié par profil en profondeur ToF-SIMS différents dispositifs caractéristiques des problématiques actuelles de l'électronique organique.

Premièrement, il a été possible de caractériser par analyse ToF-SIMS deux types de couches dites actives utilisées en électronique organique. Tout d'abord, l'analyse d'une hétérojonction volumique a démontré la capacité de l'analyse en profil en profondeur avec un canon ionique à clusters d'argon de conserver les signatures moléculaires du mélange organique sur toute l'épaisseur de l'hétérojonction. Toutefois, l'analyse n'a en revanche pas permis d'accéder à la morphologie des domaines, a priori à très faible dimension. Par ailleurs, l'analyse d'un dopant moléculaire a permis d'identifier la très bonne sensibilité de la détection puisqu'il a été possible d'obtenir un profil en profondeur d'une couche de polymère de PBDTTT-c dopée avec une concentration de  $14 \pm 2$  ppm de F4TCNQ.

Deuxièmement, l'étude des systèmes modèles constitués de phases organisées en structures des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA a permis d'exprimer la capacité à rendre compte de ces organisations par l'analyse en profil en profondeur ToF-SIMS avec un canon ionique à clusters d'argon.

L'analyse de différents types de morphologie a montré des résultats plus conformes aux structures (connues via des mesures SEM) lors du profil en profondeur de films présentant une structuration en cylindres. Bien que représentant un film multicouche idéal, le film PS-*b*-PMMA lamellaire a montré un profil influencé par une structure de surface présentant des aspérités. De plus, l'analyse de profil en profondeur ToF-SIMS de ces films a montré certains artefacts liés à l'analyse. En particulier, une trop faible variation du signal de PS (constituant minoritaire) alors que les variations du PMMA sont bien observées. Une autre observation a été la diminution significative de l'épaisseur de l'oscillation proche de l'interface avec le substrat silicium.

Les profils en profondeur réalisés sur les films copolymères à bloc PS-*b*-PMMA avec des organisations en cylindres et en sphères ont également montré une diminution de l'épaisseur de l'oscillation proche de l'interface probablement due à la différence significative entre les taux de pulvérisation au niveau du silicium et au niveau des matériaux organiques. Nos résultats de simulation ont confirmé la pertinence de cette argumentation. L'analyse de différentes épaisseurs d'un film copolymère à bloc PS-*b*-PMMA avec une organisation en cylindres donnée a mis en évidence la disparition de certaines oscillations du signal PMMA au centre du film. L'analyse en fonction des conditions de recuit a démontré que cela était bien lié à une organisation défailante dans certaines parties du film. En effet, d'une part, l'absence de recuit a confirmé que l'auto-organisation était activée thermiquement et d'autre part, en ajustant la durée de recuit de ce film, il a été possible d'observer une organisation optimale dans le film (film complètement organisé sur toute l'épaisseur). La prolongation du recuit au-delà de cet optimum a révélé une dégradation de l'organisation dans le film.

En comparant les profils en profondeur obtenus pour les séries d'échantillons analysés dans l'étude sur les différentes organisations et dans l'étude sur l'influence de l'épaisseur et de la durée de recuit, il a été constaté une différence majeure dans l'organisation selon le fournisseur du mélange polymère. Le premier groupe ayant montré une organisation bien définie à la fois depuis l'interface avec le substrat et depuis la surface alors que le second groupe d'échantillons a montré une organisation bien définie uniquement dans la profondeur et d'autant meilleure à l'approche de l'interface avec le substrat.

Dans le contexte de l'application en lithographie des films copolymères à bloc PS-*b*-PMMA, des protocoles de retrait sélectif du PMMA ont été évalués. L'identification du protocole alternatif optimal (solution d'IPA + irradiation UV) a permis de démontrer à nouveau l'intérêt du profil en profondeur ToF-SIMS avec canon ionique à clusters d'argon pour ce type d'application. En effet, les profils en profondeur ont permis d'étudier à la fois l'intégrité ou non des polymères concernés (ions moléculaires caractéristiques) ainsi que les dimensions des domaines concernés.

Ainsi, tant dans la capacité à identifier les structures et surtout les conditions optimales de leur mise en œuvre puis dans l'identification de différences d'organisation selon le fournisseur du mélange polymère et enfin l'identification d'un protocole de retrait sélectif du PMMA optimisé, l'analyse ToF-SIMS s'est révélée être particulièrement pertinente dans ce domaine d'application.

Troisièmement, nous nous sommes intéressés à la problématique de l'étude d'empilements de type inorganique/organique qui sont à prendre en compte au niveau de certains dispositifs actuellement en développement. Notre but a alors été d'identifier dans un premier temps la méthodologie de profil en profondeur la mieux adaptée à l'étude de tels dispositifs par ToF-SIMS.

Le développement de l'approche *in situ* a ainsi montré de meilleurs résultats lorsque le profil en profondeur est effectué avec deux canons ioniques différents. Le premier est adapté pour le profil en profondeur de matériaux inorganiques et est un canon de pulvérisation  $\text{Cs}^+$  à très faible énergie (1 keV). Le profil est alors arrêté dans la partie organique juste après l'interface inorganique/organique puis un canon de pulvérisation  $\text{Ar}_{2500}^+$  à 10 keV est utilisé pour profiler la partie restante (organique) de l'empilement. La méthode a été expérimentée avec succès sur une OLED blanche mais elle n'a pu être reproduite sur tous les empilements testés.

De plus, nous avons abordé dans ce même contexte d'empilement inorganique/organique la problématique du vieillissement des structures et de leur protection par une encapsulation. Nous avons ainsi étudié le vieillissement d'une couche mince  $\text{AlQ}_3$  ainsi que l'encapsulation de celle-ci afin de la protéger des effets de l'oxydation liée à l'atmosphère ambiante. Une nouvelle fois, l'analyse ToF-SIMS s'est révélée très pertinente. Après avoir identifié des ions secondaires témoignant potentiellement d'une réaction d'hydrolyse de l' $\text{AlQ}_3$  conforme au modèle présenté dans la littérature, l'utilisation de couches protectrices a été évaluée en

comparant une simple couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et une bi-couche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . L'analyse par profil en profondeur ToF-SIMS a permis d'identifier la signature des ions secondaires  $\text{OH}^-$  pour déterminer qualitativement et proposer une comparaison semi-quantitative de l'effet du taux d'humidité présent dans la barrière. Dans le cas d'une barrière constituée d'une bicouche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , une diminution significative de cette signature a pu être constatée. Cette amélioration est apparue cohérente avec les résultats de performance (maintien de 100% d'activité) et avec des données de la littérature (mesures WVTR).

En résumé, ces différents exemples d'applications au cœur des développements actuels ont démontré l'intérêt de l'analyse ToF-SIMS tout en identifiant certaines limites (pas d'identification de structures de très petite dimension et difficulté d'étudier les empilements inorganique/organique) et artefacts (influence des différences de taux de pulvérisation entre matériaux constitutifs des dispositifs étudiés). Cette conclusion se double de résultats particulièrement utiles pour les développements en cours, en particulier pour les conditions pour obtenir un optimum de conditions d'élaboration des structures des films copolymères à bloc PS-*b*-PMMA et pour l'étude des conditions optimales de protection contre le vieillissement.



## Bibliographie

- [1] B. Ray, M. A. Alam, *"Random vs regularized OPV: Limits of performance gain of organic bulk heterojunction solar cells by morphology engineering"*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 99, 204, (2012).
- [2] T. Mouhib, C. Poleunis, N. Wehbe, J. J. Michels, Y. Galagan, L. Houssiau, P. Bertrand, A. Delcorte, *"Molecular depth profiling of organic photovoltaic heterojunction layers by ToF-SIMS: comparative evaluation of three sputtering beams"*, Analyst, 138, 6801, (2013).
- [3] M. P. Seah, *"Universal Equation for Argon Gas Cluster Sputtering Yields"*, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 12622, (2013).
- [4] D. T. Duong, C. Wang, E. Antono, M. F. Toney, A. Salleo, *"The chemical and structural origin of efficient p-type doping in P3HT"*, Organic Electronics, 14, 1330, (2013).
- [5] Y.-C. Tseng, S. B. Darling, *"Block Copolymer Nanostructures for Technology"*, Polymers, Volume 2, 470, (2010).
- [6] J. N. L. Albert, T. H. Epps Iii, *"Self-assembly of block copolymer thin films"*, Materials Today, 13, 24, (2010).
- [7] M. Kang, J. Lee, Y. Lee, *"Comparison of nanostructured blend homopolymers and diblock copolymers by AFM and TOF-SIMS"*, Surface and Interface Analysis, 46, 105, (2014).
- [8] M. Li, C. K. Ober, *"Block copolymer patterns and templates"*, Materials Today, 9, 30, (2006).
- [9] S. Ji, U. Nagpal, W. Liao, C.-C. Liu, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *"Three-dimensional Directed Assembly of Block Copolymers together with Two-dimensional Square and Rectangular Nanolithography"*, Advanced Materials, 23, 3692, (2011).
- [10] X. Chevalier, R. Tiron, *"Study and optimization of the parameters governing the block copolymer self-assembly: toward a future integration in lithographic process"*, SPIE Proceedings, Volume 7970, 79700Q, (2011).
- [11] X. Vanden Eynde, P. Bertrand, J. Penelle, *"Matrix Effects in ToF-SIMS Analyses of Styrene-Methyl Methacrylate Random Copolymers"*, Macromolecules, 33, 5624, (2000).
- [12] A. Hozumi, S. Asakura, A. Fuwa, N. Shirahata, *"Photochemical fabrication of a well-defined diblock copolymer nanotemplate using 172-nm vacuum ultraviolet light"*, Journal of Colloid and Interface Science, 285, 875, (2005).
- [13] R. A. Segalman, *"Patterning with block copolymer thin films"*, Materials Science and Engineering: R: Reports, 48, 191, (2005).
- [14] M. Omura, T. Imamura, H. Yamamoto, I. Sakai, H. Hayashi, *"Highly selective etch gas chemistry design for precise DSAL dry development process"*, 9054, 905409, (2014).
- [15] R. Tiron, A. Gharbi, M. Argoud, X. Chevalier, J. Belledent, P. Pimmenta Barros, C. Navarro, G. Cunge, S. Barnola, L. Pain, M. Asai, C. Pieczulewski, *"The potential of block copolymer's directed self-assembly for contact hole shrink and contact multiplication"*, 8680, 868012, (2013).
- [16] M. Schaer, F. Nüesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, *"Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes"*, Advanced Functional Materials, 11, 116, (2001).

- [17] P. J. Cumpson, J. F. Portoles, A. J. Barlow, N. Sano, M. Birch, "*Depth profiling organic/inorganic interfaces by argon gas cluster ion beams: sputter yield data for biomaterials, in-vitro diagnostic and implant applications*", Surface and Interface Analysis, 45, 1859, (2013).
- [18] S. Miyaguchi, K. Katagi, H. Ohata, Y. Kitago, T. Yoshioka, T. Tsutsui, "*5.2: Evidence for the Involvement of Water in the Long-Term Degradation of Green Phosphorescent OLEDs*", SID Symposium Digest of Technical Papers, 45, 36, (2014).
- [19] L. Houssiau, N. Mine, "*Molecular depth profiling with reactive ions, or why chemistry matters in sputtering*", Surface and Interface Analysis, Volume 43, 146, (2011).
- [20] L. Houssiau, N. Mine, "*Molecular depth profiling of polymers with very low energy reactive ions*", Surface and Interface Analysis, Volume 42, 1402, (2010).
- [21] S. Muramoto, J. Brison, D. G. Castner, "*ToF-SIMS depth profiling of trehalose: the effect of analysis beam dose on the quality of depth profiles*", Surface and Interface Analysis, 43, 58, (2011).
- [22] A. G. Shard, R. Havelund, M. P. Seah, "*Argon cluster ion beams for organic depth profiling: Results from a VAMAS interlaboratory study*", Analytical Chemistry, 84, 7865, (2012).
- [23] J. L. S. Lee, S. Ninomiya, J. Matsuo, I. S. Gilmore, M. P. Seah, A. G. Shard, "*Organic Depth Profiling of a Nanostructured Delta Layer Reference Material Using Large Argon Cluster Ions*", Analytical Chemistry, 82, 98, (2009).
- [24] J. E. Knox, M. D. Halls, H. P. Hratchian, H. Bernhard Schlegel, "*Chemical failure modes of AlQ3-based OLEDs: AlQ3 hydrolysis*", Physical Chemistry Chemical Physics, 8, 1371, (2006).
- [25] H. Aziz, Z. D. Popovic, "*Degradation Phenomena in Small-Molecule Organic Light-Emitting Devices*", Chemistry of Materials, 16, 4522, (2004).
- [26] T. Maindron, J.-Y. Simon, "*Stability of 8-hydroxyquinoline aluminum films encapsulated by a single Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barrier deposited by low temperature atomic layer deposition*", Thin Solid Films, Volume 520, 6876, (2012).
- [27] A. A. Dameron, S. D. Davidson, B. B. Burton, P. F. Carcia, R. S. McLean, S. M. George, "*Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rapid SiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition*", The Journal of Physical Chemistry C, 112, 4573, (2008).
- [28] M. Park, S. Oh, H. Kim, D. Jung, D. Choi, J.-S. Park, "*Gas diffusion barrier characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alucone films formed using trimethylaluminum, water and ethylene glycol for organic light emitting diode encapsulation*", Thin Solid Films, 546, 153, (2013).
- [29] J.-Y. Liao, P.-C. Liu, Y.-H. Yeh, M.-R. Tseng, "*A gas barrier film composed of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers on flexible substrates*", 6655, 66551O, (2007).

---

## CONCLUSION & PERSPECTIVES

---



## CONCLUSIONS

L'objectif de cette thèse était double. Sur la base de différents développements actuels en électronique organique et des échantillons représentatifs de ces développements, ce travail de thèse s'est concentré sur l'optimisation des conditions expérimentales pour permettre le profil en profondeur de matériaux multicouches / multi-phases en utilisant un ToF-SIMS équipé d'une source d'ions à clusters d'argon. Les axes de la démarche ont été d'une part d'optimiser les paramètres de la spectrométrie ToF-SIMS pour l'analyse de matériaux organiques de l'électronique organique et d'autre part, d'étudier, grâce ces conditions optimisées, certaines applications de l'électronique organique de manière à en approfondir les connaissances. Le second objectif a été, grâce au grand nombre et à la variété des échantillons analysés, d'identifier et de comprendre les avantages et limites de la spectrométrie ToF-SIMS équipée d'une source d'ions à clusters d'argon.

En ce qui concerne l'optimisation des paramètres expérimentaux du profil en profondeur, l'acquisition de spectres de masses et la phase de décapage ont été considérées séparément. Différents matériaux organiques (essentiellement des polymères – PS, PMMA, PCBM, P3HT, ... mais aussi une molécule –  $\text{AlQ}_3$ ) utilisés dans les développements de l'électronique organique ont été soumis au bombardement de différents ions primaires ( $\text{Bi}_1^+$ ,  $\text{Bi}_3^+$ ,  $\text{Bi}_5^+$  à 15 et 30 keV,  $\text{Ar}_{1000}^+$  à 20 keV).

Nous avons tout d'abord évalué l'intensité des ions secondaires détectés lors de l'acquisition des spectres de masse ToF-SIMS en fonction du type et de l'énergie des ions primaires pour chacun des matériaux organiques. Les résultats obtenus ont montré une augmentation de l'intensité des ions secondaires détectés en fonction du nombre d'atomes de bismuth, en adéquation avec la littérature. Les taux les plus élevés ont été atteints pour  $\text{Bi}_5^+$  à 30 keV. Les résultats pour les ions  $\text{Ar}_{1000}^+$  20 keV ont, quant à eux, montré un niveau équivalent à ceux des ions  $\text{Bi}_3^+$  à 15 keV. Nous avons ensuite évalué la formation des ions fragments et moléculaires en fonction du type et de l'énergie d'ions primaires. Les ions bismuth de type cluster ont montré de meilleurs signaux moléculaires par rapport aux ions  $\text{Bi}_1^+$  et  $\text{Ar}_{1000}^+$ . Parmi les ions bismuth de type cluster, les ions  $\text{Bi}_3^+$  donnent une meilleure information moléculaire que les ions  $\text{Bi}_5^+$ . A noter que des difficultés sont apparues en raison, dans certains cas, d'effets liés à la surface (dégradation chimique, contamination,...). Au vu des résultats, les ions  $\text{Bi}_3^+$  à 15 keV, conditions déjà reconnues comme classiques pour ce type d'instrument, se sont révélés également optimaux pour l'acquisition de spectres de masses ToF-SIMS dans le cadre des profils en profondeur sur les matériaux organiques. La diminution de l'énergie des ions a été privilégiée afin de réduire significativement la profondeur d'implantation et de limiter l'accumulation de l'endommagement dû aux ions primaires incidents.

Ensuite, l'influence de l'énergie et du nombre d'atomes par cluster d'argon sur le taux de pulvérisation des matériaux organiques d'intérêt par canon ionique  $\text{Ar}_n^+$  a été étudiée. Les

données expérimentales ont été interprétées grâce à l'équation dite universelle issue du modèle prédictif développé par M.P. Seah. Il a ainsi été possible d'établir des relations entre les valeurs des paramètres obtenus et le type de matériaux organiques, notamment de distinguer un polymère d'une petite molécule comme mis en évidence par les travaux de M.P. Seah. Les résultats sont à nuancer car les paramètres d'ajustement diffèrent de ceux donnés par M.P. Seah (là où la comparaison est possible) même si les tendances sont similaires. Il apparaît donc difficile de se référer exclusivement à des valeurs de la littérature pour prédire les meilleures conditions d'analyse d'un matériau organique. La création d'une base de données propre aux matériaux organiques d'une étude spécifique doit être prise en compte pour l'étude d'une application donnée. Pour notre étude et en considérant un cahier des charges simplifié (maximisation du taux de pulvérisation), des valeurs plutôt élevées en énergie et en rapports  $E/n$  devraient être privilégiées pour les conditions de pulvérisation avec le canon ionique  $Ar_n^+$ . En y ajoutant le critère de l'énergie d'activation (lorsque le rapport énergie par atome de l'ion à cluster d'argon proche de l'énergie d'activation du polymère, le nombre de monomères désorbés à l'impact du polymère est favorable à l'acquisition d'une information moléculaire), le rapport  $E/n = 3,33$  eV/atome a été identifié, ce qui, en considérant une énergie plutôt élevée et des tailles de clusters plus grandes (diminution de la profondeur d'implantation des ions primaires), a mené à sélectionner les conditions  $Ar_{4500}^+$ , 15 keV. L'étude complémentaire sur la formation des ions secondaires et en particulier des ions moléculaires les plus spécifiques essentiels pour l'interprétation des résultats n'a rien modifié à ce résultat.

Les applications visées impliquant des systèmes multi-phases, nous avons également réalisé la même démarche sur ce type d'échantillons (copolymères à bloc PS-*b*-PMMA). Nous avons élargi le choix possible de canons ioniques de pulvérisation à deux autres types de canon ionique ( $Cs^+$  à très basse énergie et  $C_{60}^{++}$ , avec un flux d'oxyde nitrique (NO) et un refroidissement à l'azote liquide) déjà référencés dans l'analyse de multicouches organiques. Sur nos échantillons, les trois canons ioniques se sont révélés intéressants même si la pulvérisation  $Ar_n^+$  a montré la nécessité d'étudier les effets dus à la pulvérisation en caractérisant en particulier la topographie induite par la pulvérisation (ce que nous avons fait par AFM) et cela a mené cette fois à identifier les meilleures conditions de pulvérisation comme  $Ar_{1500}^+$ , 5 keV. De l'ensemble des résultats obtenus, nous retiendrons également que la pulvérisation  $C_{60}^{++}$ , NO, refroidissement et la pulvérisation  $Ar_{1500}^+$ , 5 keV ont fourni les meilleures représentations des structures mais que la qualité de la pulvérisation  $Ar_n^+$  semble dépendre de la morphologie des blocs PMMA dans le film copolymère à bloc PS-*b*-PMMA. Cette dépendance pourrait avoir comme origine la topographie induite par la pulvérisation  $Ar_n^+$ . Pour confirmer cette hypothèse, une simulation des profils en profondeur basée sur un modèle géométrique des architectures des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA a été développée. En considérant une rugosité équivalente à la topographie induite sous l'effet du canon ionique à clusters d'argon sur les homopolymères PS et PMMA, l'allure du profil simulé est proche de celle du profil expérimental. En revanche, cette simulation n'a pas permis de modéliser

parfaitement les variations du taux de pulvérisation à l'approche de l'interface, variations observées de manière quasi systématique sur l'ensemble des profils expérimentaux.

Tout ce travail d'optimisation des paramètres expérimentaux pour la spectrométrie ToF-SIMS de matériaux organiques utilisés dans les développements actuels de l'électronique organique nous a permis de confirmer l'intérêt des sources ioniques et pour respectivement l'acquisition de spectres et la phase de pulvérisation du profil en profondeur. Nous avons toutefois également mis en lumière certaines informations importantes : (1) la nécessité de choisir les conditions de la source en fonction des études à réaliser puisque même les conditions idéales pour les homopolymères sont différentes de celles de systèmes multiphasiques structurés. Et ce (2) en particulier par la nécessité de tenir compte de la topographie induite, d'autant plus problématique dans les systèmes structurés. La difficulté d'analyser ce type de système reposant en partie liée sur les différentes vitesses de pulvérisation existante entre les matériaux qui composent les phases.

Sur la base des conditions optimales pour le profil en profondeur des matériaux organiques utilisés dans les développements actuels en électronique organique, nous avons voulu étudier un nombre significatif et représentatif de ces développements. Notre objectif était également d'identifier certaines limitations éventuelles à l'utilisation de la technique.

Nous avons ainsi montré que l'analyse ToF-SIMS est capable de conserver les signatures moléculaires des mélanges organiques comme celui d'une hétérojonction volumique et avoir pu détecter un dopage moléculaire à l'état de traces (environ 10 ppm) grâce à une information moléculaire. Nous n'avons toutefois pu identifier la morphologie des domaines, a priori à très faible dimension, de l'hétérojonction. Nous avons étudié ensuite le système modèle des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA. L'analyse de ce système a ainsi permis d'exprimer la capacité du ToF-SIMS à rendre compte des différents types d'organisation mais aussi que des artefacts sont liés à la pulvérisation  $Ar_n^+$  de manière similaire à ce que l'étude fondamentale avait révélé. En étudiant de nombreux échantillons préparés dans des conditions différentes (au niveau de l'épaisseur et de la durée de recuit), nous avons pu à la fois montrer qu'il faut des conditions bien définies pour obtenir une structuration quasi parfaite (film complètement organisé sur toute l'épaisseur) mais aussi que, malgré les artefacts, cette organisation parfaite est très bien représentée dans le profil en profondeur réalisé dans les conditions optimales définies dans l'étude fondamentale. Ainsi la technique ToF-SIMS est apparue particulièrement utile pour repérer des défauts d'organisation dus à des conditions de préparation non optimales mais aussi pour identifier des modes d'organisation différents selon le fournisseur du mélange. Dans le contexte de l'application en lithographie des films copolymères à bloc PS-*b*-PMMA, des protocoles de retrait sélectif du PMMA ont été évalués. L'identification du protocole alternatif optimal (solution d'IPA + irradiation UV) a permis de démontrer à nouveau l'intérêt du profil en profondeur ToF-SIMS avec canon ionique à clusters d'argon pour ce type d'application.

Un grand nombre de dispositifs actuellement en développement étant caractérisés par un empilement inorganique/organique, nous avons étudié et identifié le protocole idéal. Ce travail



a mis en évidence que le canon ionique césium est le plus adapté pour le profil en profondeur de matériaux inorganiques. Lorsque le profil est arrêté dans la partie organique juste après l'interface inorganique/organique puis continué avec un canon de pulvérisation  $\text{Ar}_{2500}^{+}$  à 10 keV pour profiler la partie restante (organique) de l'empilement, le profil en profondeur inorganique/organique est représenté le plus fidèlement. Ce protocole a permis l'étude d'une OLED blanche mais n'a pas pu être reproduit de manière satisfaisante sur d'autres dispositifs OLED. Dans ce même contexte, la problématique du vieillissement des structures et de leur protection par une encapsulation a été abordée. L'analyse ToF-SIMS s'est tout d'abord révélée très pertinente pour identifier la réaction d'hydrolyse de l' $\text{AlQ}_3$ , puis pour démontrer la protection optimale via une encapsulation constituée d'une bicouche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Cette amélioration est apparue cohérente avec les résultats de performance (maintien de 100% d'activité) et avec des données de la littérature (mesures WVTR).

Ces travaux sur les différentes applications des matériaux organiques dans des dispositifs en développement en électronique organique a permis de démontrer que l'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur (dans les conditions optimales à chaque système tel qu'identifié dans l'étude plus fondamentale) se révèle pertinente pour toutes ces applications (identification d'un dopant à l'état de traces, identification de conditions optimales pour la structuration de copolymères à blocs, identification du mécanisme de dégradation et des conditions optimales de protection contre le vieillissement,...) mais elle a aussi illustré certaines limitations (pas d'identification de structures de très petite dimension et difficulté d'étudier les empilements inorganique/organique) et artefacts (influence des différences de taux de pulvérisation entre matériaux constitutifs des dispositifs étudiés).

## PERSPECTIVES

Ce travail de thèse ouvre des perspectives de deux natures différentes.

La première concerne la compréhension de la pulvérisation par ions à clusters d'argon. Pour continuer les développements de l'analyse ToF-SIMS par profil en profondeur, des analyses d'extrême surface devraient être effectuées sur des surfaces décapées dans différentes conditions de pulvérisation en utilisant différentes énergies et tailles de clusters d'argon. Cette approche pourrait aussi permettre de caractériser finement les changements chimiques opérants dans les matériaux organiques. Nous avons en effet davantage identifié des effets topographiques mais la contribution chimique ne doit pas être exclue pour autant. Par ailleurs, certains travaux ont démontré l'influence de la masse molaire des polymères sur le comportement de pulvérisation. Nos résultats ont montré que nous pouvions distinguer au moins les polymères et les petites molécules grâce à un modèle prédictif et cela pourrait faire l'objet de futures études afin d'étudier de manière originale les effets de la masse molaire dans les analyses ToF-SIMS. Enfin, de manière analogue à la comparaison des effets de la nature des ions de pulvérisations sur un système multi-phase, une autre étude pourrait être menée sur un empilement multicouche hybride constitué de couches inorganiques et organiques. Cette étude permettrait d'approfondir les possibilités d'obtenir des profils en profondeur des matériaux inorganiques avec un canon ionique à clusters d'argon.

Le second axe de perspectives concerne les applications de l'électronique organique. Tout d'abord, les performances d'encapsulation de type barrière pourraient être davantage quantifiées. Notre postulat était une diffusion constante de l'humidité au cours du temps. Durant cette thèse, nous avons prévu d'essayer d'établir une loi de diffusion de l'humidité dans les couches barrières. La principale difficulté a été d'obtenir un jeu de données suffisamment complet de durée de vieillissement pour établir une relation entre la diffusion et les signatures ToF-SIMS caractéristiques de l'hydrolyse de l' $\text{AlQ}_3$ . Cela est dû à une détérioration importante des échantillons durant un vieillissement prolongé en chambre climatique. En redéfinissant un plan expérimental mieux adapté à ce problème de dégradation, cette étude devrait être possible.



---

---

## ANNEXES

---

---



## ANNEXES

## Annexe A. Particularité de l'analyseur EDR

L'analyseur à temps de vol utilisé durant la thèse a été équipé d'une unité EDR qui permet d'atténuer l'intensité de certaines plages de masse afin d'éviter la saturation du détecteur (figure A.1).

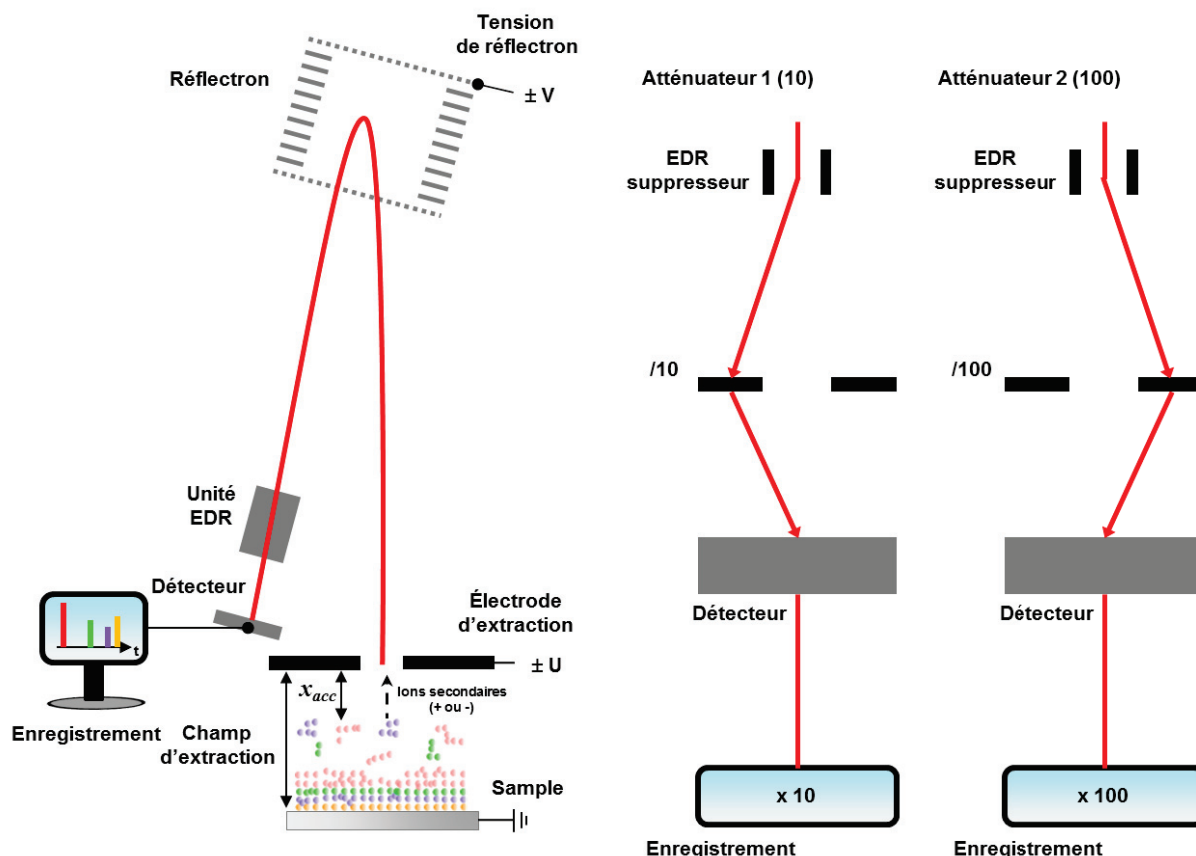


Figure A.33. Schéma de principe de l'atténuation grâce à une unité EDR

Dans un système de détection avec l'option EDR tel que représenté sur la figure 16, le faisceau d'ions secondaires correspondant à une plage de masse pourra être atténué faiblement (d'un facteur 10) ou fortement (facteur 100) afin d'étendre la gamme de détection (en abaissant volontairement l'intensité du signal) durant un profil en profondeur. En pratique lorsqu'une espèce ionique sature le détecteur, il est nécessaire de suivre la distribution en profondeur d'un autre isotope, par exemple dans le cas de l'analyse d'un substrat de silicium, l'ion suivi sera l'ion  $^{30}\text{Si}^{+/-}$ . L'option EDR permet de détourner le signal dans la plage du temps de vol correspondant à l'ion  $^{28}\text{Si}^{+/-}$ . Le faisceau est ensuite réduit et détecté. Lors de l'enregistrement des données, un facteur analogue à l'atténuation est appliqué de manière à augmenter la limite de détection.

L'option EDR permet d'améliorer la quantification d'éléments spécifiques en s'affranchissant, d'une part de la saturation et d'autre part, d'étudier le signal d'un isotope alternatif qui pourrait souffrir d'interférences de masse. Malgré ces avantages pour l'analyse, l'acquisition en mode EDR impose l'atténuation physique d'une large plage de masse (au minimum de l'ordre de 1 u.m.a) et peut donc affecter des ions de faible intensité présents dans cette gamme. De plus, les données acquises avec l'option EDR sont enregistrées avec l'atténuation et ne peuvent pas être retransformées en données brutes. Cela nécessite donc une confiance dans la calibration des atténuations et dans l'algorithme de correction des facteurs EDR.

Cet outil pourra s'avérer précieux dans la perspective de quantification des ions moléculaires issus du profil en profondeur de matériaux organiques.

## Annexe B. Source FIB gallium

La source FIB  $\text{Ga}^+$  est une source de type LMIS tout comme la source bismuth décrite dans la section II.2.1.a. Dans cette configuration, le faisceau d'ions monoatomiques  $\text{Ga}^+$  est dédié à l'usinage *in-situ* d'un cratère par un faisceau FIB (figure A.2). La paroi du cratère peut alors être visualisée avec la source Bi nanoprobe sans déplacement de l'échantillon. En effectuant une série de découpages de la paroi et en analysant par imagerie des tranches successives, des mesures tomographiques tridimensionnelles peuvent ainsi être acquises (figure A.2.b).

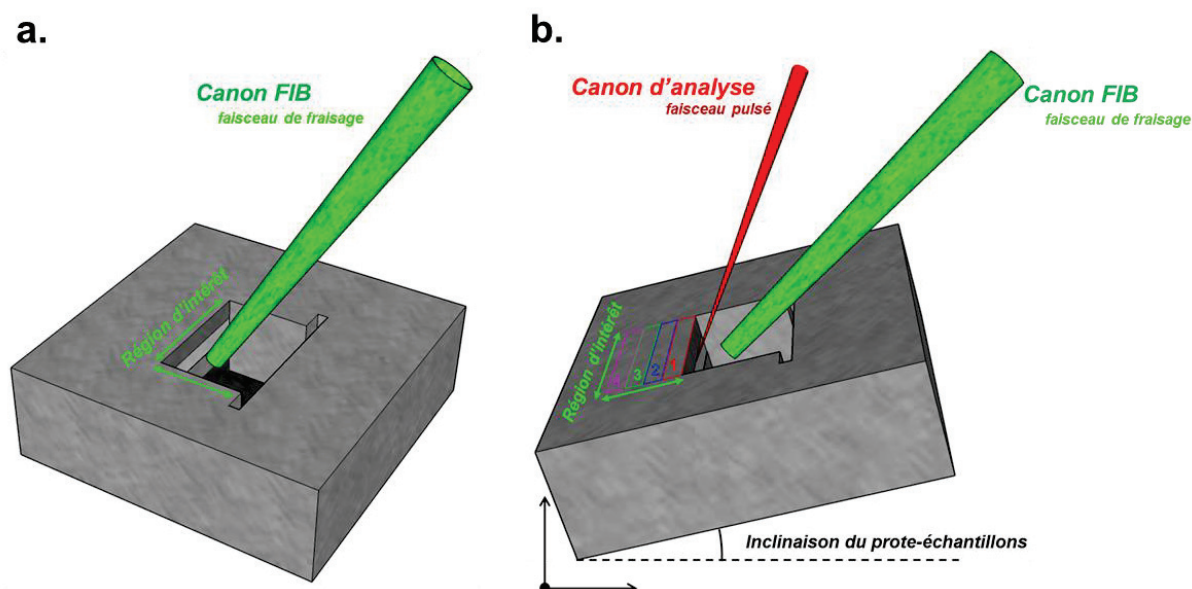


Figure A.34. (a) Représentation d'une coupe FIB pour l'analyse de la section transversale ; (b) Illustration du principe de d'une analyse FIB ToF-SIMS



## Annexe C. Programme de modélisation géométrique des architectures des copolymères à bloc PS-*b*-PMMA

```

clear

%% Generate block template
% Morphology of cylinder
thickness=80;
period=38;
block_radius=8;
block_length=60;
space=1;
space_block=5;
disc_c=(2*block_radius)+2*space;
leng_c=block_length+space;

% Position of block center
dim_z=ceil(thickness/period)*period;
Amat=500;
Dimension=[Amat+100,Amat+100,dim_z];
x0=block_radius+space;
x_max=(Dimension(1))-x0;
y0=space;
y_max=(Dimension(2))-(y0+space_block);
z0=block_radius+space;
z_max=(Dimension(3))-z0;

for i=1:disc_c
    for j=1:leng_c
        for k=1:disc_c
            if ((i-x0)^2+(k-
z0)^2<=(block_radius)^2)&&((j>=y0)|| (j<=(y0+block_length)))
                Cylinder(i,j,k)=2;
            else Cylinder(i,j,k)=1;
            end
        end
    end
end

%% Generate hexagonal grid

Rad3Over2 = (sqrt(3) / 2)*period;

periodicity_x=floor((x_max)/period);
periodicity_y=floor((y_max)/period);
periodicity_z=floor((z_max)/period);
periodic=max(periodicity_x,periodicity_z);

p_x0=x0+period;
p_x02=x0+(period/2);
p_x022=x0+(period*2);
p_x023=x0+(period*(3/2));

p_z03=z0+(Rad3Over2*2);
p_z023=z0+(Rad3Over2);

X = [p_x02,p_x023,x0,p_x0,p_x022,p_x02,p_x023];

```

## ANNEXES

```
Z = [z0,z0,p_z023,p_z023,p_z023,p_z03,p_z03];
Y = [y0,y0,y0,y0,y0,y0,y0];

Cell=[X ;Y; Z];

Xmax=ceil(max(X))+block_radius;
Xmin=floor(min(X))+block_radius;
Ymax=ceil(max(Y))+block_length+space_block;
Ymin=floor(min(Y));
Zmax=ceil(max(Z))+block_radius;
Zmin=floor(min(Z))+block_radius;

n = size(Cell,2);

%% Apply block into matrix
m1=size(Cylinder,1);
m2=size(Cylinder,2);
m3=size(Cylinder,3);
Cell_base=zeros(3*m1,3*m2,3*m3);

for i=1:n

    P_x=X(i);
    P_y=Y(i);
    P_z=Z(i);

    Cell_base(P_x:(P_x+m1-1),P_y:(P_y+m2-1),P_z:(P_z+m3-1))=Cylinder(1:m1,1:m2,1:m3);

end

Basis_Cell=Cell_base(Xmin:Xmax,Ymin:Ymax,Zmin:Zmax);

Vol_template= repmat(Basis_Cell,[periodicity_x,periodicity_y,periodicity_z])
;
% for rep=1:25
% tic
X_rand=randi([1,Dimension(1)-Amat],1);
Y_rand=randi([1,Dimension(2)-Amat],1);
Z_rand=1;
Block_template=Vol_template(X_rand:(X_rand+Amat-1),Y_rand:(Y_rand+Amat-1),Z_rand:thickness+20);
Block_template(:, :,end-20:end)=3;

% Operation on matrix
Sput_PMMA=0.91;
Sput_PS=0.60;
Sput_Sub=0.00123;
k=1;
Surf_block=size(Block_template,3)*ones(Amat,Amat);
Val=ones(Amat,Amat);
t=0;
Stop_pro=0;

% fig1=figure(1)
% Visualize=Block_template(:,2,:);
% pcolor(Visualize(:, :))
```

## ANNEXES

```

% fig2=figure(2)
% Visualize=Basis_Cell(:,2,:);
% pcolor(Visualize(:,:))

PMMAPS_brut=load('PMMA_PS_brute.txt','-ascii');

Surf_block=size(Block_template,3)*ones(Amat,Amat)-
PMMAPS_brut(1:Amat,1:Amat);

PMMA_1500=load('PMMA1500.txt','-ascii');
% PMMA_4500=load('PMMA4500.txt','-ascii');

PS_1500=load('PS1500.txt','-ascii');
%PS_4500=load('PS4500.txt','-ascii');

cmap = []
while Stop_pro<25

    PolyS=0;
    PolyPMMA=0;
    SubSi=0;
    for i=1:size(Block_template,1)
        for j=1:size(Block_template,2)

            XPMMA=randi([1,Dimension(1)-Amat],1);
            YPMMA=randi([1,Dimension(2)-Amat],1);

            XPS=randi([1,Dimension(1)-Amat],1);
            YPS=randi([1,Dimension(2)-Amat],1);

            k=Val(i,j);
            if Block_template(i,j,k)==2
                Surf_block(i,j)=Surf_block(i,j)-
((Sput_PMMA+(PMMA_1500(XPMMA,YPMMA)/20))*1.4628);
                PolyS=PolyS+1;

                else if Block_template(i,j,k)==1
                    Surf_block(i,j)=Surf_block(i,j)-
((Sput_PS+(PS_1500(XPS,YPS)/20))*1.4628);
                    PolyPMMA=PolyPMMA+1;

                    else Surf_block(i,j)=Surf_block(i,j)-
(Sput_Sub*1.4628);
                        SubSi=SubSi+1;
                    end
                end
                Val(i,j)=(thickness+21)-round(Surf_block(i,j));

            end
        end

    t=t+1;

    Profil(t,1)=(PolyS/(size(Block_template,1)*size(Block_template,2)))*100;
    Profil(t,2)=(PolyPMMA/(size(Block_template,1)*size(Block_template,2)))*100;
    Profil(t,3)=(SubSi/(size(Block_template,1)*size(Block_template,2)))*100;

```

```

disp(t)
if Profil(t,3)==100
    Stop_pro=Stop_pro+1;
end

fig3=figure(3)
caxis([1 3])
caxis manual

colormap(cmap);
h=pcolor(Block_template(:,:,k));
h.LineStyle='none'
pause(0.1)
File_nam1=strcat('Topo', num2str(t));
print('-f3',File_nam1,'-dpng');
%
fig4=figure(4)
colormap(copper);
mesh(Surf_block);
%    surf(Surf_block);
axis([0 Amat 0 Amat 0 100]);
pause(0.1)
File_nam=strcat('Surf', num2str(t));
print('-f4',File_nam,'-dpng');

end

File_name=strcat('Profil_comp.txt');
save(File_name,'Profil','-ascii');

```

---

---

## LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

---

---



## LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

### Présentations orales et participations aux conférences :

- “Characterization of inorganic/organic multilayers for organic devices using ToF-SIMS”, 16<sup>th</sup> European Conference on Application of Surface and Interface Analysis (ECASIA), Grenade, ESpagne, 13-18/09/2013.
- “Comparison of Cs<sup>+</sup>, C<sub>60</sub><sup>+</sup> and Ar<sub>n</sub><sup>+</sup> for ToF-SIMS sputtering of PS-*b*-PMMA”, 20<sup>th</sup> International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XX), Seattle, Etats-Unis, 13-18/09/2015.
- 5<sup>th</sup> IonToF French users meeting, Grenoble, French, 18-19/03/2015.
- “What are the optimal conditions to characterize inorganic/organic multilayers for OLED applications using ToF-SIMS?”, 9<sup>th</sup> European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry, Munster, Germany, 7-9/09/2014.
- “Interface characterization of inorganic/organic multilayers for OLED applications using ToF-SIMS”, 26<sup>th</sup> Annual workshop on SIMS, National Harbor, Maryland, USA, 27-30/05/2014.
- “Investigation of block depth distribution in PS-*b*-PMMA block-copolymer using ultra-low energy cesium sputtering in ToF-SIMS”, 19<sup>th</sup> International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XIX), Jeju, Corée du Sud, 29/09-4/10/2013.
- “Investigation of block depth distribution in PS-*b*-PMMA block-copolymer using ultra-low energy cesium sputtering in ToF-SIMS”, 15<sup>th</sup> European Conference on Application of Surface and Interface Analysis (ECASIA), Cagliari, Italie, 13-18/09/2013.

### Présentations de posters et participations aux conférences :

- “3D imaging of alginate microcapsules using ToF-SIMS”, 20<sup>th</sup> International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS XX), Seattle, Etats-Unis, 13-18/09/2015.
- “Characterization of inorganic/organic multilayers for organic devices using ToF-SIMS”, 11<sup>th</sup> International Conference of Organic Electronic (ICOE), Erlangen, Allemagne, 15-17/06/2015.
- “ToF-SIMS: advanced characterization for organic electronics”, 10<sup>th</sup> International Conference of Organic Electronic (ICOE), Modène, Italie, 11-13/06/2014.
- “ToF-SIMS: advanced characterization for organic electronics”, 9<sup>th</sup> International Conference of Organic Electronic (ICOE), Grenoble, France, 17-20/06/2013.



## LISTE DES PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

### Auteur principal :

- T. Terlier, R. Tiron, A. Gharbi, X. Chevalier, M. Veillerot, E. Martinez, J. P. Barnes, *"Investigation of block depth distribution in PS-b-PMMA block copolymer using ultra-low-energy cesium sputtering in ToF-SIMS"*, Surface and Interface Analysis, Volume 46, Issue 2, pages 83–91, (2014). <http://dx.doi.org/10.1002/sia.5353> (Cité 1 fois)

### Co-auteur :

- R. Estivill, A. Grenier, S. Duguay, F. Vurpillot, T. Terlier, J.-P. Barnes, J.-M. Hartmann, D. Blavette, *"Quantitative investigation of SiGeC layers using atom probe tomography"*, Ultramicroscopy, Volume 150, pages 23–29, (2015). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.11.020>
- R. Tiron, X. Chevalier, A. Gharbi, M. Argoud, P. Pimenta-Barros, M. Maret, P. Gergaud, T. Terlier, J.-P. Barnes, C. Navarro, G. Fleury, G. Hadziioannou, *"Contact hole shrink and multiplication by directed self-assembly of block copolymers: from material to integration"*, MRS Proceedings, Volume 1750, Symposium KK, (2015). <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.249>
- T. T. T. Nguyen, B. Aventurier, T. Terlier, J. P. Barnes, F. Templier, *"Impact of passivation conditions on characteristics of Bottom-gate IGZO Thin-film Transistors"*, Journal of Display Technology, Volume 11, Issue 6, pages 554–558, (2015). <http://dx.doi.org/10.1109/JDT.2015.2396476>

